

beschriebenen Benzoylkörper. Denn das Pikrat zeigte alle Eigenschaften, welche die oben beschriebene Verbindung besitzt. Es fiel zunächst ölig, erstarrte sehr langsam zu den charakteristischen Warzen, schmolz bei 128°, verhielt sich genau wie jenes in Bezug auf seine Löslichkeit in Wasser und Alkohol und lieferte bei der Analyse recht gut stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N_2 \cdot C_7H_5O \cdot C_6H_3N_3O_7$.

Procente: C 55.75, H 4.24, N 14.14.

Gef. » » 55.70, » 4.56, » 14.36.

Die Entstehung der beschriebenen Benzoylverbindung auf dem hier angegebenen Wege ist ein vollgültiger Beweis nicht nur für die Imidnatur des Metanicotins gegenüber dem Nicotin, aus welchem bei gewöhnlicher Temperatur eine Benzoylverbindung in keiner Weise zu erhalten ist, sondern auch dafür, dass die bei 200° aus Nicotin und Benzoylchlorid entstehende Verbindung nicht etwa Benzoylnicotin ist, welches bei der Zersetzung mit Salzsäure eine Veränderung erleidet, sondern Benzoylmetanicotin. Es erübrigt noch, die Constitution des Metanicotins mit mehr Sicherheit festzustellen. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass die hier beschriebenen Verbindungen zu gleicher Zeit aus dem Nicotin und aus dem Metanicotin dargestellt und in Bezug auf Krystallform, Löslichkeit, Schmelztemperatur etc. direct mit einander verglichen wurden.

200. C. F. Cross, E. J. Bevan und C. Beadle: Die natürlichen Oxycellulosen.

(Eingegangen am 19. April.)

I. Die »Cellulosen« der Gräser.

In einer kürzlich erschienenen Mittheilung¹⁾ haben wir uns mit der Constitution der Lignocellulosen beschäftigt und gezeigt, dass in der Jutefaser die charakteristischen Keto-*R*-Hexengruppen mit einem Complex verbunden sind, welcher Pentosegruppen in geringem Verhältniss enthält²⁾, hauptsächlich aber aus Oxycellulosen und condensirten Derivaten derselben besteht. Die Furfurol liefernden Gruppen sind hauptsächlich in den letzteren localisirt, welche bei den gewöhnlichen Processen zur Isolirung der Cellulose hydrolysirt und gelöst werden, sich jedoch in der faserigen Gestalt erhalten lassen, wenn man zur Elimination der ungesättigten oder *R*-Hexengruppen die Me-

¹⁾ Diese Berichte 26.

²⁾ Xylose ist aus der Jutefaser isolirt worden, aber die Ausbeute ist gering (1—2 pCt.) (Tollens).

thode einer geregelten Oxydation durch Chromsäure anwendet. Das Product einer solchen Oxydation ist eine Oxycellulose oder eine Mischung von Oxycellulosen, welche auch Pentosegruppen oder Pentosane enthält und bei der Destillation mit Salzsäure 8—9 pCt. Furfurol liefert, d. h. annähernd dieselbe Ausbeute wie die ursprüngliche Faser-substanz.

Nach der Elementar-Analyse vieler »Cellulosen«, welche sowohl aus vegetabilischen Faser- als auch aus Zellsubstanzen isolirt wurden, scheinen dieselben die empirische Zusammensetzung von Oxycellulosen zu besitzen. Da es durch unsere neuerlichen Untersuchungen (loc. cit.) bewiesen worden ist, dass typische Oxycellulosen, welche keine Pentosegruppen enthalten, beim Kochen mit Salzsäure Furfurol liefern und dass die Ausbeute an diesem Aldehyd im Allgemeinen proportional ist dem Sauerstoffgehalt, welchen die Molekel über den für die normale Formel ($C_6 H_{10} O_5$) berechneten hinaus besitzt, so liegt die Nothwendigkeit vor, die Gruppe der »Cellulosen« von Neuem zu untersuchen, um diejenigen Glieder besonders zu charakterisiren, welche die folgenden charakteristischen Eigenschaften aufweisen:

1. Sie enthalten mehr Sauerstoff und weniger Kohlenstoff, als die normale Baumwollcellulose ($n \cdot C_6 H_{10} O_5$). 2. Sie liefern beim Kochen mit Salzsäure Furfurol, geben jedoch 3. keine von den Reactionen der Pentosen oder Pentosane und sind ferner von diesen unterschieden durch ihre verhältnissmässige Beständigkeit bei der alkalischen Hydrolyse.

Die weitere Ausdehnung unserer Untersuchungen in dieser Richtung wird von Hrn. C. Smith von King's College, London, verfolgt und wir gehen nun dazu über, einen kurzen Bericht über die Resultate, welche derselbe erhalten hat, zu geben.

Die nächste Gruppe, welche für die Untersuchung ausgewählt wurde, waren die Cellulosen der Gräser und diese Auswahl wird gerechtfertigt durch den Befund, dass dieselben gemäss der oben gegebenen Definition wohlcharakterisirte Oxycellulosen darstellen.

Als typische Glieder dieser Gruppe wählten wir die Cellulosen von Stroh (Hafer) und Spartgras (*u*) (*Stipa tenacissima*).

Dieselben werden in grossem Maassstab hergestellt durch die wohlbekannten Prozesse der Papierfabrication, welche in einer energischen alkalischen Hydrolyse bestehen, nämlich Digestion mit Natronhydratlösungen (2—3 pCt. $Na_2 O$) bei hoher Temperatur (2—4 Atm. Dampfdruck) und darauffolgendes Bleichen durch Behandlung mit Hypochlorit (Chlorkalklösung). Wir nahmen Proben von hervorragender Qualität, welche durch Digestion mit wässriger Fluorwasserstoffsäure und darauffolgendes häufiges Auswaschen noch weiter gereinigt wurden.

a) Nach dem Trocknen bei 100° wurden die Proben mit folgendem Resultat analysirt:

	Stroh-»Cellulose«		α-»Cellulose«	
C	42.4	42.4	41.8	41.0 pCt.
H	5.8	5.8	5.4	5.8 »

b) Furfurolbestimmung. Vor der Destillation mit Salzsäure wurden die »Cellulosen« in Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.5 gelöst, welche mit Salzsäuregas gesättigt war. Im Uebrigen wurde die Methode von Tollens¹⁾ in allen Einzelheiten befolgt.

Es wurden folgende Werthe erhalten:

	Stroh-Cellulose	α-Cellulose
Furfurol	12.5	12.2 pCt.

Durch diese Resultate werden die in Rede stehenden »Cellulosen« vollständig von der normalen Gruppe getrennt und müssen demgemäss als Oxycellulosen classificirt werden.

c) Die unterscheidenden Merkmale dieser Oxycellulosen zeigen sich ferner in ihren Reactionen, welche in Kürze die folgenden sind:

1. Sie reagiren mit Phenylhydrazinsalzen in kalter Lösung unter Bildung einer gelben Färbung, welche beim Erwärmen auf 70° intensiver wird.

2. Sie werden durch fuchsinschweflige Säure magentaroth gefärbt.

3. Sie reduciren Kupferoxyd in siedender alkalischer Lösung; die Stroh-Oxycellulosen reagiren dabei mit bemerkenswerther Intensität.

4. Beim Kochen mit »neutralen« Anilinsalzlösungen geben sie eine leuchtende rosenrothe Färbung.

5. Ausser diesen positiven Merkmalen und den schon beschriebenen reichlichen Ausbeuten an Furfurol geben sie negative Reactionen mit den specifischen Reagentien für Pentosen und Pentosane.

Wir sind mithin in der Lage, die Gruppe der natürlichen Oxycellulosen durch diese gut definirte Untergruppe zu bereichern und gleichzeitig specifische constitutionelle Unterschiede anzugeben, wie dieselben von den oben beschriebenen typischen Gliedern aufgewiesen werden.

Der auffallendste Unterschied in den obigen Fällen tritt bei der Reaction mit Kupferoxyd (Fehling'sche Lösung) hervor; die Stroh-Oxycellulose bewirkt eine starke Reduction, die α-Cellulose andererseits ruft nur eine geringe Reaction hervor. Die typischen Carbonylgruppen befinden sich mithin offenbar in den beiden Substanzen in sehr verschiedenen Stellungen im Molekül, dabei aber ist die Differenz keine derartige, dass dadurch die Ausbeute an Furfurol be-

¹⁾ Landw. Vers.-Stat. 42, 381.

einflusst wird, noch auch zeigt sich irgend welcher wesentliche Unterschied in der empirischen Zusammensetzung.

Die constitutionelle Verschiedenheit macht sich auch noch in anderen Beziehungen bemerklich, besonders in der grösseren Widerstandsfähigkeit der α -Oxycellulose gegen alkalische Hydrolyse. Die Oxycellulose des Strohs andererseits unterliegt leicht der weiteren Einwirkung siedender Alkalilösungen, und ihre geringe Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien zeugt für die Verschiedenheiten zwischen ihrem »Cellulose«-Gehalt, wie er durch Laboratoriumsmethoden bestimmt worden ist (48—55 pCt.) und den Ausbeuten an gebleichtem Ganzzeug, wie es bei der Papierfabrication erhalten wird (34 bis 42 pCt.).

Es ist ferner bekannt, dass gebleichtes Strohganzzzeug, bei Gegenwart von Feuchtigkeit, einen vorzüglichen Nährboden für Schimmelpilze und andere schwammartige Organismen bildet, und die hydrolytische Verdauung des Strohes im thierischen Organismus steht ohne Zweifel gleichfalls im Zusammenhang mit der oben erwähnten constitutionellen Beschaffenheit.

Diese Resultate eröffnen einen neuen Gesichtspunkt, von dem aus man die Physiologie des Aufbaus dieser Oxycellulosen in der Pflanze betrachten kann.

Man nimmt allgemein an, dass die Cellulosen in der Pflanzenzelle aus den Kohlehydraten von normaler Zusammensetzung, d. h. aus Stärke, Rohrzucker etc. hergestellt werden, die vorliegenden Untersuchungen deuten jedoch darauf hin, dass oxydirte Abkömmlinge der Kohlehydrate in derselben Weise in die analogen Oxycellulosen umgewandelt werden können. Da wir im Stande sind, diesem Problem auf experimentellem Wege näher zu treten, und eine Grundlage für die Untersuchung durch die obigen Resultate hergestellt ist, so ist es unnöthig, die Frage a priori zu discutiren.

Wir haben in der That bereits ein Studium der Lebensgeschichte der Gerstenpflanze mit Beziehung auf die Zusammensetzung und Constitution ihres fundamentalen Gewebes begonnen.

Beobachtungen des Keimens in seiner Beziehung zu den Furfurol liefernden Bestandtheilen haben bereits gezeigt, dass beim Keimungsprocess und darauffolgenden Wachsthum bei Abschluss des Lichts so lange, bis die Reservesubstanz des Endospermas nahezu erschöpft ist, die Ausbeute an Furfurol (unter den gewöhnlichen Bedingungen) aus dem Product wesentlich erhöht wird (50—60 pCt.)¹⁾.

¹⁾ Zur Beleuchtung dieser Thatsache mögen die folgenden Resultate angeführt werden:

a) Eine Probe von Gerste (welche 5.3 pCt. Furfurol lieferte) gab nach dem Keimen und Wachsen (wobei ein Totalverlust an Gewicht von 20 pCt.

Die etiolirten Sprösslinge zeigten auch eine 5 procentige Ausbeute an Furfurol (auf die trockne Substanz berechnet) und gaben gleichzeitig keine von den Reactionen der Pentosen.

Diese Resultate sind immerhin nur vorläufige. Es sind systematische Beobachtungen in Angriff genommen, nicht nur über die Keimungsphase, sondern auch über den Verlauf der Bildung der Gewebe beim Wachsthum der Pflanze unter gewöhnlichen Bedingungen. Wir bemerken, dass wir nicht den Wunsch haben, ein so weites Feld der Untersuchung für uns speciell zu reserviren, und wir theilen diese Resultate als einen Beitrag zu den allgemeinen Methoden pflanzenphysiologischer Untersuchung mit.

201. J. W. Brühl: Neue Beiträge zur Frage nach der Constitution des Benzols.

[Aus Journ. prakt. Chem. [2] 49, 201; im Auszuge.]

(Eingegangen am 27. März.)

Ad. v. Baeyer's Forschungen über die Constitution des Benzols haben ihn bekanntlich zuletzt zu der Anpahme geführt, dass der Benzolkern in zwei Zuständen existiren kann, die als tautomer zu betrachten sind, in dem Sinne, dass jedem einzelnen Derivat eine bestimmte Constitution zukommt¹⁾. Das Phloroglucin betrachtet er als einen Abkömmling des Kekulé'schen Benzolkerns mit drei doppelten Bindungen, die Phtalsäure dagegen und die Benzoëssäure als Derivate eines drei Parabindungen enthaltenden Sechsrings (Diagonalformel von Claus).

Die bahnbrechenden thermochemischen Arbeiten Stohmann's über die Hydrirung der Ringsysteme ergaben Resultate, welche mit

entstand) 10.3 pCt. Furfurol oder 8.03 pCt. auf das ursprüngliche Gewicht, vor dem Keimen, berechnet.

b) Bei einem zweiten Versuch wurden die Pflanzen nach der Trennung von den Rückständen der Samenhülsen etc. gewogen und untersucht.

Gewicht d. gekeimten Körner		Gewicht d. Pflanzen Samenrückstände		Gewicht d. Furfurol pCt.			
(a)	(b)	In b	In a	b' pCt.	a' pCt.	a	b
3.2	1.5	0.8	4.9	16.0	2.3	4.0	

c) Die Cellulose des Endospermas scheint gleichfalls eine Oxycellulose von diesem Typus zu sein; das ganze (d. h. 60—70 pCt. Stärke enthaltende) Endesperma liefert bei der Destillation 3.7 pCt. Furfurol (HCl).

¹⁾ Ad. v. Baeyer, Lieb. Ann. 269, 188 (1892).