

färbung mit Eisenchlorid, welche in den Aether übergeht, als auch durch die Darstellung von Rhodansilber erwiesen.

Aus letzterem wurden durch Glühen 65.22 pCt. Silber gewonnen, während sich für Rhodansilber 65 pCt. Silber berechnen.

Freiburg i. B., 31. Juli 1895.

Chem. Univ.-Lab., Abth. d. med. Fac. (Prof. E. Baumann.)

**399. C. F. Cross, E. J. Bevan und Claud Smith:
Ueber die Frage nach dem Ursprung ungesättigter Verbindungen
in der Pflanze.**

(Eingegangen am 29. Juli.)

Bei dem Process des Kochens Furfurol-liefernder Pflanzengewebe mit condensirenden Säuren ist das Furfurol im Destillat stets begleitet von flüchtigen Säuren.

Eine experimentelle Untersuchung der gemeinsamen Entstehung dieser charakteristischen Zersetzungsproducte, unter sorgfältig variirten Bedingungen ausgeführt, hat gewisse Beziehungen ergeben, welche weiteres Licht auf den Condensationsvorgang und indirect auf den in der Pflanzenzelle stattfindenden Condensationsprocess werfen.

Als condensirende Säure wurde Schwefelsäure verwendet, deren Concentration innerhalb der Gewichtsverhältnisse 10—50 H₂SO₄ : 90—50 H₂O variirt wurde.

Die zur Untersuchung gewählte Furfurol-liefernde Substanz war Gerstenstroh. Die Feststellung der Resultate war bei dieser Substanz erforderlich in Verbindung mit Untersuchungen über die chemische Geschichte des Wachstums der Gerstenpflanze¹⁾.

Die Substanz wurde mit der Säure in der Weise gekocht, dass die letztere durch Hinzufügung von Wasser mittels eines automatisch wirkenden Apparats²⁾ auf constantem Volum erhalten wurde.

Das Destillat wurde in gleich grossen Fractionen gesammelt und Furfurol und flüchtige Säure darin gesondert bestimmt.

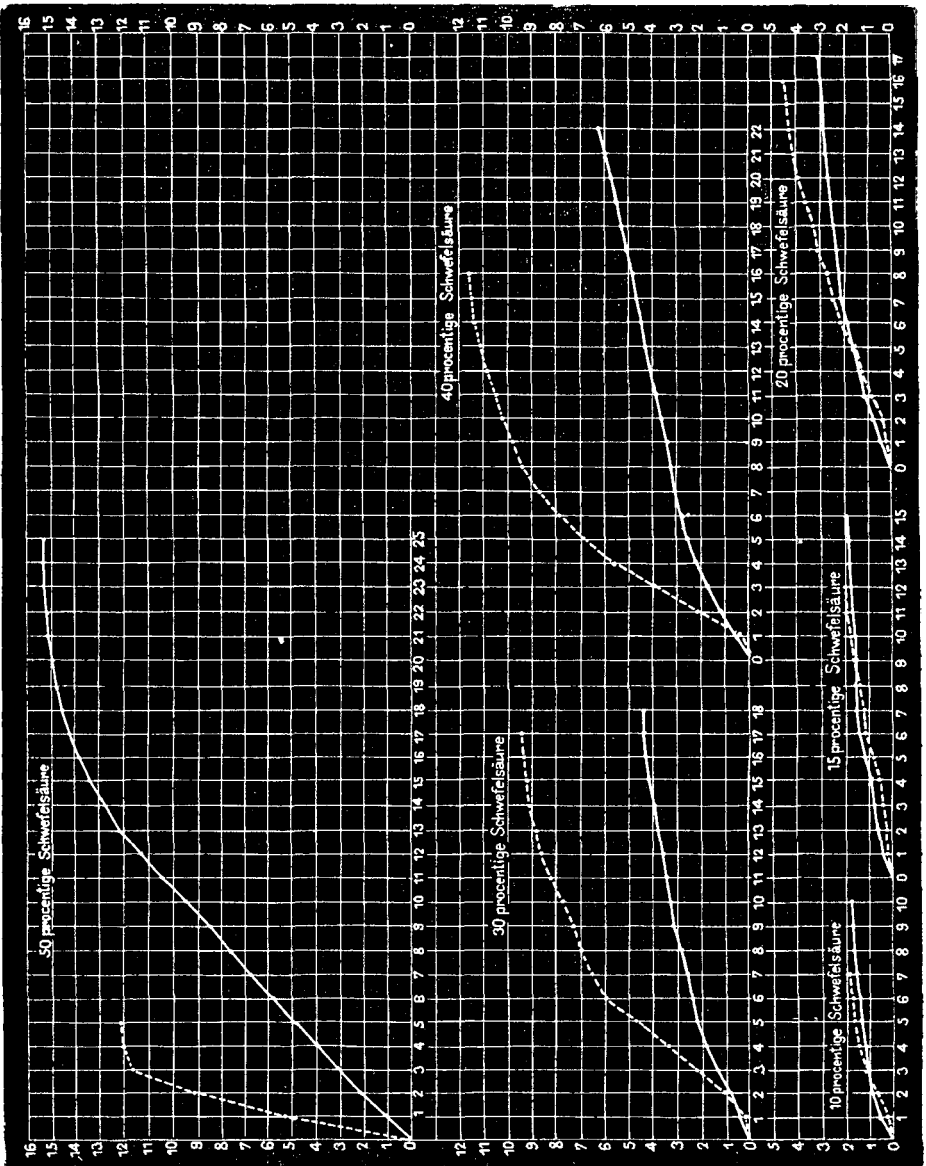
Die Gesamtergebnisse waren die folgenden:

Concentration der Säure (H ₂ SO ₄) pCt.	10	15	20	30	40	50
Furfurol	> 2.0	2.0	4.4	10.1	11.5	11.0
Flüchtige Säure berechnet als						
Essigsäure	> 1.7	1.9	3.1	4.3	6.3	14.8

Dass die flüchtige Säure in diesem Fall grösstentheils aus Essigsäure besteht, wird weiter unten gezeigt werden. Diese Zahlen gewinnen an Bedeutung, wenn man sie durch Curven darstellt mit den

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1895, 494.

²⁾ J. C. Chorley, Analyst 20, 16.



Furfurol: punktierte Linie.

Flüchtige Säure: nicht unterbrochene Linie.

Ordinaten: Ausbeute an Reaktionsproducten in Prozenten.

Abzissen: Successive gleiche Volume des Destillats (annähernd gleiche Zeitintervalle).

Ausbeuten an Reaktionsproducten als Ordinaten und den Zeitfactoren als Abscissen. Die experimentellen Zahlen für den Zeitfactor stellen in Wirklichkeit auf einander folgende gleich grosse Volume des Destillats dar, die Destillation wurde aber so regulirt, dass diese Volume in annähernd gleichen Zeiten überdestillirten.

Man erkennt, dass bis zu einem gewissen Concentrationsgrade der Säure die Curven nahe zusammenliegen und die Producte, welche durch sie dargestellt werden, in einer gemeinsamen Reaction zu entstehen scheinen.

Dieses Resultat steht in directer Beziehung zu der chemischen Geschichte der Verholzung. Der Nichtcellulose- (Lignon-) Complex der Lignocellulosen enthält einen condensirten Furfuolrest und Essigsäurereste¹⁾, welche letzteren bei alkalischer Hydrolyse angegriffen werden. Der Antheil, welcher der alkalischen Hydrolyse unterliegt, beträgt bei den Getreidestrohsorten 2.3—2.6 pCt. im Verhältniss zu dem Procentgehalt der Lignocellulosen des Halms.

Ferner bewahren diese Reste innerhalb der ganzen Gruppe ein directes Verhältniss zu einander und zu dem Grade der Verholzung des Gewebes. Der natürliche Process der Verholzung hat also mit diesem künstlichen Vorgang der Condensation oder Dehydratation hervorstechende Merkmale gemein.

Unter der Einwirkung concentrirter Säuren ist keine ersichtliche Beziehung zwischen dem Furfuol und den flüchtigen Säuren zu bemerken; es werden dadurch widerstandsfähigere Gruppen zersetzt und die Zersetzung ist eine complexere.

In Beziehung auf die Maximalausbeute an Furfuol nach dieser Methode sieht man, dass dieselbe bei einer Schwefelsäure von 30—40 pCt. Säuregehalt eintritt. An diesem Punkt beträgt sie weniger als das Maximum, welches nach der normalen analytischen Methode von Tollens²⁾ mit Salzsäure vom spec. Gew. 1.06 erhalten wird.

Dieselbe Strohprobe ergab nach der gewöhnlichen Methode behandelt 12.4 pCt. Furfuol. Sie kann daher nicht als analytische Methode empfohlen werden; andererseits aber bietet sie ersichtliche Vortheile als Darstellungsmethode des Aldehyds.

In Bezug auf den Zeitfactor ist Folgendes zu bemerken: Die Schnelligkeit der Bildung des Aldehyds wächst rach bei Erhöhung der Concentration der Säure von 30 auf 50 pCt. H_2SO_4 . Bei der letzteren Concentration ist die Schnelligkeit der Bildung des Aldehyds beträchtlich grösser als mit Salzsäure, und die Maximalausbeute wird nur wenig beeinträchtigt.

Die flüchtige Säure wurde zuerst durch Titration des Destillats in einzelnen Fractionen bestimmt. Die Fractionen wurden darauf

¹⁾ Diese Berichte 26, 2520.

²⁾ Landw. Vers.-Stat. 42, 381.

vereinigt, die neutralisirte Flüssigkeit behufs Verjagung des Furfurols eingedampft und darauf mit Kaliumpermanganat in geringem Ueberschuss oxydirt. Die reducirte Permanganatmenge war sehr gering. Die Lösung wurde darauf wieder (mit Schwefelsäure) angesäuert, das überschüssige Permanganat zerstört und die flüchtige Säure nochmals abdestillirt. Die bei dieser zweiten Destillation erhaltenen Mengen waren nur wenig kleiner als die ursprünglichen Quantitäten.

Lävulinsäure wird selbstverständlich bei der Reaction gebildet¹⁾, aber wahrscheinlich nicht in grosser Menge²⁾. Wir haben keinen Beweis für das Vorhandensein dieser Säure im Destillat. Man kann daher mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass die bei der Einwirkung condensirender Säuren auf die Getreidestrohsorten gemeinsam mit Furfurol gebildete flüchtige Säure thatsächlich in der Hauptsache Essigsäure ist.

Aus neueren Versuchen geht hervor, dass die »Furfuroide« des Gerstenstrohs keineswegs in den Nichtcellulosebestandtheilen localisirt sind, denn die nach den gewöhnlichen Verfahren isolirte »Cellulose« lieferte im Verhältniss nur sehr wenig geringere Mengen Furfurol als die gesammte Strohschubstanz. Es war daher erforderlich, eine Reihe typischer Cellulosen (und Oxycellulosen) zu untersuchen, um diesen Antheil an flüchtiger Säure bei dem Process der Zersetzung durch condensirende Säuren festzustellen.

Die Reactionen wurden mit 50procentiger Säure (Schwefelsäure) unter den oben beschriebenen Bedingungen ausgeführt. Nach Bestimmung des Furfurols und der gesammten flüchtigen Säure wurden die Lösungen verdampft, mit Kaliumpermanganat oxydirt und von neuem destillirt. Die Differenz in den Ausbeuten an Säure, welche von der oxydierenden Behandlung herrührt, wurde als Ameisensäure berechnet.

Die Resultate sind die folgenden:

	Furfurol pCt.	Flüchtige Säure pCt.	
		Essigsäure	Ameisensäure
Schwedisches Filtrirpapier . .	0.3	2.7	17.2
Espartocellulose	12.4	3.2	16.6
Geblichte Baumwolle	Spur	3.1	13.2
Rohe Baumwolle (amerikanisch)	—	5.0	9.4
Jutecellulose	5.2	4.9	22.7
Buchencellulose (Salpetersäure- process)	6.4	3.5	14.6

¹⁾ Tollens und Grote, Ann. d. Chem. 175, 181.

²⁾ Conrad, diese Berichte 11, 2178.

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass die Cellulosen und Oxycellulosen flüchtige Säuren in beträchtlicher Quantität liefern, in vorwiegender Menge jedoch Ameisensäure. Die Säuren haben keine einfache Beziehung zum Furfurol und müssen zum grössten Theil als Producte unabhängiger Zersetzungsreactionen angesehen werden¹⁾. Diese Reactionen sind es, welche die Zersetzung von Stroharten mit Säuren von höherer Concentration als 40 pCt. H_2SO_4 compliciren. Bis zu dieser Concentration aufwärts hat man die Entstehung der Essigsäure, welche diejenige des Furfurols begleitet, sowie diese Producte selbst als in verhältnissmässig einfachem Zusammenhang zu ihrer Muttersubstanz stehend anzusehen. Die weitere Bildung von Essigsäure bei der Einwirkung concentrirter Säure ist eine Begleiterscheinung des ferneren Condensationsprocesses von Kohlehydratgruppen.

Diese Reactionen haben einige Beziehungen zu den physiologischen Problemen des Zusammenhanges zwischen der Constitution der Cellulosen und den secundären Veränderungen, welche im Verlauf des Wachsthums stattfinden.

Von diesen Problemen ist vielleicht das wichtigste der thatsächliche Mechanismus der Bildung ungesättigter Verbindungen. Producte, welche die Gruppierung $CH:CH$ enthalten, sind weit verbreitet, nicht nur unter den Absonderungsproducten, sondern auch als charakteristische Bestandtheile des beständigen Gewebes, d. h. der Hölzer oder Lignocellulosen. In diesen wie in der vorigen Gruppe findet sich die Condensation nicht nur in Keto-hexengruppen, sondern auch in Seitenketten. Um uns von diesen letzteren Rechenschaft zu geben, können wir als eine wirksame Hypothese das Eintreten einer Reaction zwischen Aldehydgruppen und Essigsäureresten annehmen.

Unter Zugrundelegung dieser Hypothese haben wir versucht festzustellen, unter welchen Bedingungen der Condensation Acetylgruppen aus Celluloseabkömmlingen gebildet werden. Es ist aus dem Vorhergehenden ersichtlich, dass diese sich sehr leicht aus Rohmaterialien bilden, in welchen der Condensationsprocess (Verholzung) stattgefunden hat, weniger leicht aus Cellulosen und Oxycellulosen.

Die Condensation der letzteren zu Hexen- und Benzolderivaten bildet ein schwierigeres Problem. Die Behandlungsmethoden des Laboratoriums liefern entweder Furfurol oder die schlecht charakterisirte Reihe der Humussubstanzen. Es zeigt sich die Tendenz zur Abspaltung eines oxydirten Kohlenstoffatoms. Dies geht hervor aus der Bildung grosser Mengen von Ameisensäure unter den oben beschriebenen Condensationsbedingungen; und aus der neueren Literatur über die Pentosen und Pentosane ergibt sich indirect, dass man denselben

¹⁾ Stone und Tollens, Ann. d. Chem. 249, 236.

Vorgang auch in der Pflanze anzunehmen hat. Die Pentosen und Pentosane werden jetzt allgemein als secundäre Producte der Substanzveränderung angesehen, gebildet aus Hexosen unter Elimination eines endständigen Kohlenstoffatoms. Die Pentosane kommen in der Mehrzahl der Lignocellulosen vor, sie sind aber auch weit verbreitet in Geweben, die frei sind von ungesättigten Verbindungen. Ihrer allgemeinen Geschichte in der Pflanze nach haben sie mehr den Charakter von End- oder Absonderungsproducten; so variiren in der Reihe von Hölzern, welche von de Chalmot¹⁾ untersucht worden sind, die Furfurolmengen nur fractionsweise mit dem Alter der untersuchten Proben. Neuere Untersuchungen haben die Existenz und weite Verbreitung einer Klasse von furfurolliefernden Bestandtheilen, welche nicht Pentosane sind²⁾, in der Pflanze ergeben. Diese Körper sind oxydirte Abkömmlinge der Hexosen oder ihrer Aggregate (Oxycellulosen) mit der noch intacten sechsatomigen Kohlenstoffkette, und nach neueren Untersuchungen scheinen sie eine zweite CO-Gruppe (von ketonartigem Charakter) zu enthalten. Von einem Molekül von dieser Configuration kann man wohl erwarten, dass es sich einerseits zu Furfurol und andererseits zu einer oxydirten Keto-*R*-Hexengruppe zu condensiren vermag. Da beide Typen der Condensation in den Lignocellulosen repräsentirt werden, so ist es wahrscheinlich, dass sie neben einander verlaufen.

Man nimmt gewöhnlich an, dass die Cellulosen in ihren letzten Gruppen eine ausschliesslich aldoseartige Configuration besitzen. Diese Annahme ist nicht nur von vornherein zweifelhaft, sondern die experimentellen Beweise dafür mehren sich, dass die gleichfalls mögliche ketonartige Configuration weit verbreitet ist. Diese Annahme würde auch den typischen Uebergängen von gesättigten in ungesättigte Verbindungen in der Pflanze in einfacherer Weise Rechnung tragen. Der Hauptzweck der vorstehenden Untersuchungen ist der, auf dieses Problem Licht zu werfen; dieselben sollen auf die Producte der Hydrolyse der Getreidecellulosen ausgedehnt werden.

¹⁾ Am. Chem. Journ. 16, 224.

²⁾ Cross, Bevan und Beadle, diese Berichte 27, 1061, Hancock und Dahl, diese Berichte 28, 1558.