

Reduction des Benzils.

Das Benzil, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$, wird in alkoholischer Lösung durch Hydrosulfit vollkommen glatt zu Benzoin reducirt, das durch den Schmelzpunkt 134° , die Krystallform und durch Acetylierung identificirt wurde.

Das Acetylproduct wurde sowohl nach der alten Zinin'schen Vorschrift¹⁾ mit Acetylchlorid, als rascher mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid hergestellt.

Nach beiden Methoden erhalten, erwies es sich als identisch und zeigte die bekannten Eigenschaften²⁾.

Noch in anderen Fällen lässt sich das Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel für organische Substanzen verwenden. So dürfte auch die von Binz³⁾ beobachtete Bildung von Dimethylsulfon aus Dimethylsulfat weniger einer Veresterung der hydroschwefligen Säure, als vielmehr der Reduction des Dimethylsulfats seine Entstehung verdanken.

Ich gedenke über weitere Reductionsversuche zu berichten, sobald die betreffenden Arbeiten zum Abschluss gelangt sein werden.

Bei der Ausführung der vorliegenden Versuche wurde ich von Hrn. E. Bodmer bestens unterstützt.

Zürich, Chem. techn. Laboratorium des Polytechnicums.

563. J. König: Zur Kenntniss der pflanzlichen Zellmembran.

[Aus der agric.-chem. Versuchsstation⁴⁾ in Münster i. W.]

(Eingegangen am 8. October 1906; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

In der pflanzlichen Zellmembran wurden in den letzten Jahren verschiedene neue Bestandtheile aufgefunden; von diesen sind die Hemicellulosen (leicht hydrolysirbare Hexosane und Pentosane), sowie die Inkrusten [Bitterstoffe, Gerbstoffe, Farbstoffe, Pektinstoffe, gummi- und schleimliefernde Stoffe, die aromatischen Aldehyde (Coniferin, Vanillin und Hadromal)] in verdünnten Säuren oder Alkalien löslich, während die Inkrusten (das Ligin bzw. die Lignine, das Suberin und das von uns nachgewiesene Cutin) neben dem Hauptbestandtheil

¹⁾ Ann. d. Chem. 104, 120.

²⁾ V. Pápcke, diese Berichte 21, 1336 [1888].

³⁾ Diese Berichte 37, 3549 [1904].

⁴⁾ Die nachstehend angegebenen Versuche sind in Gemeinschaft mit den HHrn. Dr. A. Fürstenberg und Dr. R. Murdfield ausgeführt worden.

der Zellmembran, der Cellulose, darin unlöslich sind bezw. nur durch concentrirte Säuren und Alkalien gelöst werden. Auf diesem verschiedenen Verhalten beruhen die meisten zur Bestimmung der sog. Roh- oder Holz-Faser in den Futter- und Nahrungs-Mitteln vorgeschlagenen Verfahren. Das allgemein verbreitete Henneberg'sche Verfahren (stufenweises je $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit $1\frac{1}{4}$ -proc. Schwefelsäure und $1\frac{1}{4}$ proc. Kalilauge) hat neben vielen anderen Unannehmlichkeiten den Nachtheil, dass bei demselben die Hemicellulosen, wenigstens die Pentosane, zum nicht geringen Theil ungelöst bleiben, während durch die Kalilauge ein geringer Theil der Lignine und auch der Cellulose angegriffen wird¹⁾. Wenn nun, wie es schon vielfach geschieht und wünschenswerth ist, die Pentosane in den Futter- und Nahrungs-Mitteln nach dem Verfahren von B. Tollens²⁾ bestimmt werden, so gelangen diese in den Analysen doppelt zum Ausdruck, nämlich einmal für sich allein und dann noch zum Theil in der Rohfaser. Ich habe deshalb vorgeschlagen³⁾, die letztere durch Behandeln mit Glycerin-Schwefelsäure (20 g concentrirte Schwefelsäure in 1 L Glycerin vom spec. Gew. 1.23) zu bestimmen, und zwar in der Weise, dass je 3 g lufttrockne Substanz mit 200 ccm obiger Glycerin-Schwefelsäure entweder eine Stunde im Autoclaven bei 3 Atmosphären Druck gedämpft oder eine Stunde am Rückflusskühler (Sdp. 133 — 134^o) gekocht worden. Hierdurch werden auch die Pentosane, selbst in pentosanenreichen Stoffen, bis auf geringe Mengen gelöst, und von den Proteinverbindungen bleiben keine grösseren Mengen ungelöst, als bei der Bestimmung der Rohfaser nach dem Henneberg'schen Verfahren. Die Bestandtheile der nach dem neuen wie nach dem alten Verfahren gewonnenen Rohfaser (Cellulose, Lignin und Cutin) lassen sich dann noch weiter trennen und annähernd quantitativ bestimmen³⁾. Die Lignine lassen sich durch Behandlung der Rohfaser mit 3-(gewichts-) proc. Wasserstoffsperoxyd — es muss chemisch reines angewendet werden — und Ammoniak oxydiren, und wenn dann der Rückstand mit Kupferoxydammoniak behandelt wird, löst sich die Cellulose leicht und vollständig auf, während das Cutin ungelöst zurückbleibt. Letzteres wird durch ein Asbestfilter abfiltrirt, in dem Filtrat die

¹⁾ Die diesbezüglichen Ergebnisse von B. Tollens und Mitarbeitern, E. Schulze, O. Kellner u. Verf. sind zusammengestellt: Zeitschr. für Untersuchung der Nahrungs- u. Genuss-Mittel 1, 1 [1898], und Landw. Versuchsstationen 65, 55 [1906].

²⁾ Vergl. J. König, Untersuchung landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe, [1906], 243 bezw. 249.

³⁾ Vergl. Landw. Versuchsstationen 65, 55 [1906] und Zeitschr. für Untersuchung der Nahrungs- u. Genuss-Mittel 12, 385 [1906].

Cellulose mit Alkohol ausgefällt und ebenfalls durch ein Asbestfilter filtrirt; beide Rückstände werden dann in üblicher Weise wie die Rohfaser quantitativ bestimmt. Die Menge des Lignins bzw. der Lignine ergibt sich aus der Differenz, nämlich Rohfaser — (Cellulose + Cutin).

Die Zerlegung der Bestandtheile der Rohfaser verschiedener Futter- und Nahrungs-Mittel nach diesem Verfahren hat ergeben, dass in Procenten der Rohfaser der Gehalt an Cellulose zwischen 48.83—76.11 pCt., der an Lignin zwischen 20.46—48.13 pCt., der an Cutin zwischen 0.71—19.03 pCt. schwankte. Durch Fütterungsversuche bei Schafen und Schweinen hat sich weiter herausgestellt, dass die Cellulose wie die organische Substanz in den Futtermitteln um so höher ausgenutzt werden, je geringer der Gehalt an Lignin und Cutin ist und umgekehrt. Diese Ergebnisse lassen es für die Beurtheilung der Futter- und Nahrungs-Mittel wünschenswerth erscheinen, neben der Gesamtrohfaser auch ihre Bestandtheile quantitativ zu bestimmen, wenn auch die Bestimmung umständlich ist und naturgemäss nicht so genau sein kann, wie die unorganischer Stoffe.

Was sodann die chemische Zusammensetzung der Bestandtheile der Rohfaser anbelangt, so ist vom Lignin schon durch die Untersuchungen von Fr. Schulze¹⁾ (1857) festgestellt, dass es weit kohlenstoffreicher als Cellulose ist; Fr. Schulze giebt dafür im Mittel 55.55 pCt. C, 5.83 pCt. H und 38.62 pCt. O an, welcher Gehalt²⁾ der hypothetischen Formel $C_{18}H_{24}O_{10}$ entsprechen würde. Ein ähnlich hoher Kohlenstoffgehalt wurde bei einer Reihe späterer Untersuchungen gefunden, und indem die Berechnungen bei der Futter- und Koth-Rohfaser ausgeführt wurden, hat sich ergeben, dass bei gleicher Bestimmung und Berechnung das im Koth ausgeschiedene Lignin einen höheren Kohlenstoffgehalt als das im Futter aufgenommene Lignin aufweist; wir fanden beispielsweise in letzteren Versuchen:

| | Gras | Klee | Kleien |
|----------------------------|-------|-------|--------------|
| Lignin im Futter | 55.68 | 58.22 | 54.72 pCt. C |
| » » Koth | 57.82 | 60.36 | 56.79 » » |

Hiernach ist das Lignin, d. h. der oxydirbare Anteil der Rohfaser, nicht nur bei den einzelnen Pflanzen bzw. Pflanzentheilen verschieden, sondern besteht auch bei derselben Pflanze aus verschiedenen

¹⁾ Chem. Centralbl. 1857, 321.

²⁾ Da das Lignin nur durch Oxydation von der Cellulose getrennt und nicht für sich gewonnen werden kann, so muss die Elementarzusammensetzung indirect, aus der der ursprünglichen Rohfaser und des Oxydationsrückstandes unter Berücksichtigung der oxydirten Menge berechnet werden.

oxydirbaren Verbindungen, von denen die kohlenstoffärmeren höher verdaut werden als die kohlenstoffreicheren ¹⁾.

In der Flüssigkeit, die durch Oxydation der Rohfaser mit Wasserstoffsperoxyd und Ammoniak erhalten wird, lassen sich an organischen Säuren ausser Oxalsäure stets Ameisensäure und Essigsäure nachweisen, woraus geschlossen werden muss, dass in dem Lignin Methyl- und Aethyl-Gruppen oder nach Annahme von Cross, Bevan und Beadle ²⁾ Methoxyl- ($-\text{O}.\text{CH}_3$) bzw. Aethoxyl-Gruppen ($-\text{O}.\text{CH}_2.\text{CH}_3$) oder nach Annahme von E. Winterstein ³⁾ Acetyl-Gruppen ($-\text{CO}.\text{CH}_3$) enthalten sind. Cross, Bevan und Beadle geben daher dem Jute-Lignin (von ihnen auch Lignon genannt) die Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7(\text{OCH}_3)_2$, die 57.8 pCt. Kohlenstoff und 15.1 pCt. Methoxyl verlangt und der Formel nahe kommt, die Tollens und Lindsey ⁴⁾ dem Holz-Lignin zuschreiben, nämlich $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_2$, die 58.4 pCt. Kohlenstoff und 11.6 pCt. Methoxyl verlangt.

Das Cutin der Rohfaser, das nach dem Lösen der Cellulose in Kupferoxydammoniak ungelöst zurückbleibt, hat dagegen ganz andere Eigenschaften und eine andere Zusammensetzung als das Lignin. Es gleicht vollständig dem zuerst von Fremy ⁵⁾ in der »membrane épidermique« von Iris-Blättern (auch von anderen Pflanzen und Früchten) aufgefundenen »cutine«, weshalb wir für diesen Körper den Namen »Cutin« gewählt haben. Es ist ein ester-(wachs-)ähnlicher Körper, der sich durch 20-procentige Kalilauge bis auf einen kleinen Rest verseifen lässt; aus der Seifenlösung lässt sich ein alkoholischer, durch seinen Geruch an Coniferin erinnernder Körper gewinnen, während nach dem Ansäuern der Seifenlösung durch Aether eine Säure ausgezogen werden kann, die eine wachsähnliche Beschaffenheit besitzt, bei 10^0 fest wird und nach Vanillin riecht. Die Elementarzusammensetzung des wasser- und aschen-freien Cutins verschiedener Herkunft wurde wie folgt gefunden:

| Cutin aus: | Gras | Klee | Erbsenstroh | Roggenkleie | |
|------------|-------|-------|-------------|-------------|------------|
| | | | | a | b |
| C | 69.09 | 68.56 | 68.12 | 69.97 | 68.76 pCt. |
| H | 11.76 | 10.80 | (9.65) | 12.40 | 11.14 • |

¹⁾ Aus der theilweisen Verdaulichkeit der ligninartigen Stoffe erklärt sich auch wohl, dass der physiologische Energiewerth der verdauten Rohfaser nach O. Kellner grösser ist, als der der Stärke (nämlich im Verhältniss wie 103 : 100), was nicht zu erklären wäre, wenn der verdaute Theil der Rohfaser nur aus Cellulose (von gleichem Kohlenstoffgehalt mit der Stärke) bestände.

²⁾ Diese Berichte 26, 2520 [1893] und 29, 1457 [1896].

³⁾ Diese Berichte 28, 167 [1895] und Zeitschr. für physiol. Chem. 1894, 19, 521.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 267, 341.

⁵⁾ Compt. rend. 48, 667.

Die Untersuchung des Cutins auf Eigenschaften und Zusammensetzung wird dadurch erschwert, dass es nach dem vorstehenden Gewinnungsverfahren stets von einer grösseren Menge Kieselsäure — wir fanden 15.02—34.44 pCt. in obigen Sorten — begleitet wird, die nur durch Behandeln mit Flusssäure entfernt werden kann. Durch indirecte Bestimmung des Kohlenstoff-Gehaltes wie beim Lignin fanden wir bis 72.61 pCt. C (bei Weizenkleie).

Der von Lignin und Cutin befreite, in Kupferoxydammoniak lösliche Antheil der Rohfaser, die Cellulose, zeigt allgemein die Eigenschaften der wahren Cellulose (Violettfröbung mit Chlorzinkjod, Bläufärbung mit Jod unter Zusatz assistirender Mittel wie Schwefelsäure u. s. w., Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure ohne wesentliche Gelbfärbung), hat aber nicht immer die Zusammensetzung der wahren Cellulose $nC_6H_{10}O_5$ (mit 44.40 pCt. C). Schon Cross, Bevan und Beadle (l. c.) haben für die Jute-Cellulose beständig einen niedrigeren Gehalt an Kohlenstoff, als in der Baumwolle-Cellulose, nämlich rund 43 pCt., gegenüber 44.4 pCt. in der letzteren gefunden. Sie konnten die Jutfaser ferner durch verschiedene Behandlung mit Chlor, Brom oder mit Salpetersäure oder Bisulfiten in einen schwer angreifbaren, 60—63 pCt. betragenden Antheil, die α -Cellulose, und in einen leicht angreifbaren, 15—20 pCt. betragenden Antheil, die β -Cellulose, zerlegen, während die Menge der Nichtcellulose (Lignin) 20—25 pCt. betrug; die β -Cellulose enthielt Methoxyl, die α -Cellulose dagegen nicht; sie geben der Cellulose daher die Formel $C_{17}H_{29}O_{15}(OCH_3)$, die 42.8 pCt. C und 6.1 pCt. — O. CH₃ verlangt, während von letzterem in Procenten der β -Cellulose 6.0 pCt. — d. h. ans dem Gehalt des Gemenges der α - und β -Cellulose von 1.2 pCt. berechnet — gefunden wurden.

Wir haben nun umgekehrt in der Cellulose, d. h. in dem in Kupferoxydammoniak löslichen Theil der Rohfaser von Cerealienkleie stets einen höheren Kohlenstoffgehalt als 44.4 pCt. gefunden und konnten auch in dieser Cellulose nach dem Verfahren von Zeisel deutliche Mengen Methoxyl bezw. Aethoxyl nachweisen. So enthielten in der wasser- und aschen-freien Substanz Kohlenstoff:

| Theile der Rohfaser | Weizen- kleie pCt. | Roggen- kleie pCt. | Gersten- kleie pCt. | Erbsen- kleie pCt. | Buch- weizen- kleie pCt. |
|---|--------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| Rohfaser (ursprüngliche) | 52.48 | 51.16 | 50.45 | 49.95 | 50.10 |
| Rohcellulose (ligninfrei) | 51.45 | 48.33 | 46.28 | 44.44 | 45.33 |
| Reincellulose (lignin- und cutin-frei) | 45.96 | 45.60 | 44.90 | 44.73 | 41.40 |

An Methoxyl — $O.CH_3$, aus dem gewogenen Jodsilber auf wasser- und aschen-freie Substanz berechnet, wurde gefunden:

| Theile der Rohfaser | Weizen- kleie | Roggen- kleie | Gersten- kleie | Erbsen- kleie | Buch- weizen- kleie |
|---|------------------|------------------|-------------------|------------------|---------------------------|
| | pCt. | pCt. | pCt. | pCt. | pCt. |
| Rohfaser (ursprüngliche) | 3.67 | 3.42 | 3.49 | 3.01 | 3.49 |
| Rohcellulose (ligninfrei) | 2.50 | 1.62 | 0.74 | 0.45 | 0.79 |
| Reincellulose (lignin- und cutin-frei) | 2.59 | 1.48 | 0.58 | 0 | Spur |

Entsprechend dem höheren Gehalt an Kohlenstoff liefern daher die Cellulosen innerhalb der zulässigen Analysenfehler grössere oder geringere Mengen Methoxyl; es ist daher nicht daran zu zweifeln, dass der höhere Kohlenstoffgehalt der Weizen- und Roggen-Cellulose von der Einlagerung von Methoxyl bezw. von Aethoxyl in die Cellulose bedingt ist. Diese Gruppen sind aber vorwiegend im Lignin enthalten, wie folgender Vergleich zeigt:

| | Weizen- kleie | Roggen- kleie | Gersten- kleie | Erbsen- kleie | Buch- weizen- kleie |
|--|------------------|------------------|-------------------|------------------|---------------------------|
| | pCt. | pCt. | pCt. | pCt. | pCt. |
| Lignin in der Rohfaser . | 33.87 | 37.80 | 47.83 | 47.90 | 48.14 |
| Methyl in Procenten des Lignins | 3.46 | 4.76 | 5.74 | 5.34 | 5.61 |
| Methyl in Procenten der Cellulose | 2.59 | 1.48 | 0.58 | 0 | Spuren |

Hiernach muss der Begriff der Cellulose erweitert werden; wir haben Cellulosen, welche die allgemeinen Eigenschaften der normalen Cellulose theilen, aber bald einen niedrigeren, bald einen höheren Kohlenstoffgehalt als die normale Cellulose besitzen; erstere sind als Oxycellulose mit einer Methoxylgruppe aufzufassen, bei letzteren muss man Anlagerung dieser Gruppe an die normale Cellulose annehmen, um den höheren Kohlenstoffgehalt zu erklären. Jedenfalls ist nach diesen Untersuchungen, was auch schon Cross, Bevan und Beadle ausgesprochen haben, anzunehmen, dass zwischen dem Lignin und der Cellulose ein genetischer Zusammenhang der Art besteht, dass das Lignin aus der Cellulose durch Einlagerung von Methoxyl oder Aethoxyl bezw. Acetyl entsteht. Das niedrige Substitutionsproduct verhält sich noch wie normale Cellulose, die höheren Substitutionsproducte dagegen zeigen ein verschiedenes Verhalten, besonders auch gegen schwache Oxydationsmittel, durch die sie — vermuthlich infolge der eingelagerten, leicht

abtrennbaren kohlenstoffreichen Gruppen — von der normalen Cellulose bezw. dem ersten Substitutionsproduct getrennt werden können. Ein genetischer Zusammenhang zwischen der Cellulose und dem eingelagerten Cutin konnte dagegen bis jetzt nicht gefunden werden, er ist aber auch bei der völligen Verschiedenheit beider Körper kaum anzunehmen.

564. Henrik Bull: Ueber die Trennung der Fettsäuren des Dorschleber-Oels¹⁾.

(Eingegangen am 25. Juli 1906; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Wegen der grossen Oxydirbarkeit der Thranfettsäuren erscheint es nothwendig, die Trennung derselben möglichst bei Luftabschluss vorzunehmen. Da die Trennung durch fractionirte Destillation im Strome überhitzten Wasserdampfes als ungenügend befunden wurde, versuchte ich die Vacuumdestillation der Methylester, die bekanntlich einen erheblich tieferen Siedepunkt haben, als die Fettsäuren selbst. Bei 10 mm Quecksilberdruck konnten bis zu einer Temperatur von 240° etwa 80 pCt. der Fettsäuremethylester verflüchtigt werden.

Ich ging von zwei Kilo eines beinahe säurefreien Lofoden-Dorschleberthrans aus. Aus demselben wurde der Methylester²⁾ mittels Natriummethylat dargestellt. Ausbeute 1960 g.

Die Vacuumdestillation.

Um eine möglichst scharfe Trennung durch die Destillation herbeizuführen, wurde bei derselben ein Dephlegmator angewendet. Zum besseren Verständniss verweise ich auf die auf S. 3571 gegebene Skizze des Apparates. Kolben und Hals sind etwa 80 cm hoch; beide sind in einem Gehäuse aus dicken Asbestplatten eingebaut und werden von den Verbrennungsgasen des unter dem Kolben angebrachten grossen Bunsenbrenners umströmt und heiss gehalten. Der den Kolben oben abschliessende Kautschukstopfen ist dreifach durchbohrt und trägt Thermometer, Einfülltrichter (der, capillar ausgezogen, bis in den Kolben reicht) und einen kleinen Kühler aus Silber; derselbe, daneben in $\frac{2}{3}$ natürlicher Grösse wiedergegeben, besteht aus zwei Theilen, einem äusseren, unten abgeschlossenen Gehäuse und dem eigentlichen Kühler,

¹⁾ Ein Theil dieser Arbeit ist in norwegischer Sprache im Jahre 1902 im Jahresbericht der Versuchsstation für Fischereiprodukte in Bergen erschienen.

²⁾ Chem.-Ztg. 1900, 24.