

**256. Erich Schmidt, Walther Haag und Ludwig Sperling:  
Zur Kenntnis pflanzlicher Inkrusten (VI).**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 18. Mai 1925.)

## I.

Chlordioxyd greift den Benzolkern an, wenn dieser eine freie Hydroxylgruppe trägt<sup>1)</sup>. Demnach werden Verbindungen wie: *o*-Nitrophenol, Brenzcatechin, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Salicylsäure, *m*-Oxy-benzoessäure, Gallussäure unter Bildung mannigfaltiger Reaktionsprodukte zertrümmert. Die Zahl derselben wird verringert, die Reaktion vereinfacht und ihr Studium erleichtert, wenn die Umsetzung mit Chlordioxyd bei Gegenwart von Vanadiumchlorid<sup>2)</sup> erfolgt.

Die so gewonnenen Spaltstücke genannter Benzolderivate sind vornehmlich Kohlendioxyd, Oxalsäure und Maleinsäure. Außer Oxalsäure entstehen die gleichen Säuren bei der Oxydation von *p*-Benzochinon mit Silberperoxyd<sup>3)</sup>. Diesem aber ist Chlordioxyd durch allgemeinere Anwendbarkeit bezüglich Ringsprengung von Benzolderivaten überlegen. So wird z. B. das Ringgefüge des Brenzcatechins und Resorcins von Silberperoxyd nicht<sup>4)</sup>, wohl aber von Chlordioxyd angegriffen, das sich *p*-Benzochinon<sup>5)</sup> gegenüber als indifferent erweist. Gleich den freien Phenolen setzen sich auch die mehrwertigen partiell acylierten Phenole, z. B. Monobenzoylbrenzcatechin mit Chlordioxyd um. Der weitgehende Abbau erwähnter Benzolderivate durch Chlordioxyd ist deshalb bemerkenswert, weil eine große Zahl empfindlicher Substanzen, z. B. Kohlenhydrate, von Chlordioxyd nicht angegriffen werden.

Von dieser Tatsache machen wir Gebrauch bei der Aufspaltung der pflanzlichen Zellmembran, die durch Chlordioxyd in die Gesamtheit ihrer Kohlenhydrate (Skelettsubstanz + Polysaccharide der Inkruste) und in Abbauprodukte des von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteils zerlegt wird<sup>6)</sup>.

## II.

Die erwähnte Umsetzung von Phenolen mit Chlordioxyd veranlaßt uns, einen ähnlichen Vorgang bei der Einwirkung von Chlordioxyd auf die pflanzliche Zellmembran anzunehmen, und wir erblicken in diesem Zusammenhang eine Berechtigung zu nachstehenden Folgerungen bezüglich der Zusammensetzung pflanzlicher Inkrusten.

Da die Literatur über die pflanzliche Zellmembran so reich ist an verunglückten Spekulationen, würden wir Bedenken tragen, nachstehende Betrachtungen zu veröffentlichen, wenn wir nicht eine starke Stütze in folgenden

<sup>1)</sup> E. Schmidt und K. Braunsdorf, B. 55, 1530, 1534 [1922].

<sup>2)</sup> Verhalten sich Verbindungen gegenüber Chlordioxyd indifferent, so werden sie auch nach Zusatz von Vanadiumchlorid nicht angegriffen.

<sup>3)</sup> R. Kempf, B. 39, 3715 [1906].      <sup>4)</sup> R. Kempf, B. 39, 3716 [1906].

<sup>5)</sup> Die Beständigkeit des *p*-Benzochinons gegenüber Chlordioxyd ist unter Annahme der Diketon-Formel verständlich, da Verbindungen, die am ungesättigten Kohlenstoffatom eine Carbonylgruppe tragen, sich mit Chlordioxyd nicht umsetzen; vergl. E. Schmidt und K. Braunsdorf, B. 55, 1530 [1922].

<sup>6)</sup> E. Schmidt, E. Geisler, P. Arndt und F. Ihlow, B. 56, 25 [1923].

experimentellen Befunden hätten: Bei der Einwirkung von Chlordioxyd auf die pflanzliche Zellmembran werden wasser-unlösliche Bestandteile derselben in wasser-lösliche Umsetzungsprodukte übergeführt. Diese bestehen aus Oxydationsprodukten des von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteils und aus Kohlenhydraten.

Als Ursache für die Bildung der letzteren kommt Hydrolyse durch Chlorwasserstoffsäure, die bei der Einwirkung von Chlordioxyd auf die Zellmembran entsteht, nicht in Betracht, wie am Buchenholz bewiesen wurde. Dieses beiderseitig bedingte Auftreten zweier Bestandteile legt den Gedanken an eine ursprüngliche Verkettung der Spaltstücke nahe. Der hauptsächlichste Bestandteil der in Lösung gegangenen Kohlenhydrate ist Galakturonsäure, deren oxydative Bildung aus Kohlenhydraten mittels Chlordioxyds bei dem eingehend untersuchten Verhalten desselben ausgeschlossen ist, wie erneut an der Zellmembran des Flachses (*Linum usitatissimum*) bewiesen wurde (vergl. Abschnitt IV).

Die Anwesenheit der erwähnten Säure kommt auch in der, gegenüber Lackmus sauren Reaktion der elektro-dialysierten Polysaccharide einwandfrei zum Ausdruck, ein Umstand, der entschieden für eine chemische Bindung spricht, weil die ursprüngliche, gereinigte Zellmembran sich Indicatoren gegenüber neutral verhält<sup>7)</sup>.

Auf Grund dieser Feststellung müssen wir annehmen, daß in der Zellmembran ein Teil der Polysaccharide chemisch mit dem von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteil verbunden ist. Diese Annahme wird bei der Aufarbeitung der Natriumsulfit-Extrakte zur Gewißheit.

Der Einwirkung von Chlordioxyd folgt nämlich die Behandlung der Zellmembran mit Natriumsulfit, wodurch die auf der Faser verbliebenen wasser-unlöslichen Oxydationsprodukte in lösliche Form übergeführt werden, um neue Anteile der Membran einer abermaligen Einwirkung von Chlordioxyd solange zugänglich zu machen, bis der Lagerversuch Abwesenheit von Inkrusten anzeigt.

Der durch Natriumsulfit gelöste Membran-Anteil läßt sich erst nach erneuter tiefgreifender Oxydation mittels Chlordioxyds in zwei Komponenten einerseits in Umsetzungsprodukte des von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteils und andererseits in Polysaccharide zerlegen. Diese enthalten gleich den zuvor erwähnten Kohlenhydraten wesentliche Mengen an Galakturonsäure und besitzen Säure-Charakter. Bei erneuter Einwirkung von Chlordioxyd auf die mit Natriumsulfit behandelte Pflanzenfaser vollzieht sich abermals der bereits erwähnte Vorgang, der in einer Oxydation des von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteils und gleichzeitiger Lösung von Polysacchariden besteht. Vollzieht sich keine Umsetzung der Membran mit Chlordioxyd mehr, so unterbleibt auch die Bildung von in Wasser bzw. in Natriumsulfit löslichen Polysacchariden und die reine, d. h. inkrustenfremde Skelettsubstanz liegt vor<sup>8)</sup>.

Die Bindung der carboxyl-tragenden Polysaccharide mit dem von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteil, ist, wie wir haben zeigen können, eine leicht spaltbare, ein Befund, der durch nachstehende Angaben aus der Literatur bestätigt und ergänzt wird. So lassen sich aus Fichtenholz durch

<sup>7)</sup> vergl. Sven Odén, Ber. Dtsch. Botan. Ges. **34**, 654 [1916]; C. **1917**, I 417.

<sup>8)</sup> E. Schmidt und E. Graumann, B. **54**, 1863ff. [1921].

Behandlung mit Wasser in der Wärme Polysaccharide herauslösen<sup>9)</sup>, eine Angabe, die auch für andere Zellmembranen zutrifft<sup>10)</sup>. Diese durch hydrolytische Wirkung des Wassers gewonnenen Extrakte<sup>11)</sup> besitzen im Gegensatz zu den ursprünglichen, neutral reagierenden Membranen deutlich saure Reaktion<sup>10)</sup>. In erhöhtem Maße werden die Polysaccharide bereits durch schwache Alkalien, z. B. Ammoniak oder Natriumsulfit, aus der ursprünglichen Zellmembran herausgelöst, wobei ein Verbrauch von Alkali unter Salzbildung stattfindet<sup>12)</sup>. Mit diesen Ergebnissen ist die Auffassung von der selbständigen Stellung dieser Polysaccharide in der Zellmembran nicht vereinbar. Wir sehen uns daher veranlaßt, die Sonderstellung derjenigen Polysaccharide, die mittels Chlordioxyds und Natriumsulfits aus der Zellmembran dargestellt werden, zu bezweifeln.

Die Bildung von Protocatechusäure und Brenzcatechin bei der Kalischmelze der Lignin-sulfonsäuren bzw. des Salzsäure-Lignins führte zur Annahme, das Lignin besitze phenolischen Charakter<sup>13)</sup>. Damit im Zusammenhang wäre als Bindung zwischen dem von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteil und den Polysacchariden die eines Esters zu folgern. Neben dieser Ester-Bindung erscheint uns eine glucosidische Verknüpfung der Polysaccharide mit dem von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteil nicht unwahrscheinlich<sup>14)</sup>.

Diese Ergebnisse führen dazu, den Begriff der Inkruste zu erweitern, ihn nicht, wie bisher üblich, als unhydrolysierbaren Anteil der Zellmembran, sondern als den von Chlordioxyd in Wechselwirkung mit Natriumsulfit angreifbaren zu kennzeichnen, wonach die künftige Inkrusten-Forschung auch die am Aufbau der Inkruste beteiligten Polysaccharide zu berücksichtigen haben wird<sup>15)</sup>.

Der Befund, daß die Inkrusten des Holzes (Lignin) gegenüber Chlorwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.21 widerstandsfähig sind, ist nicht auf die Inkrusten anderer Pflanzen übertragbar, und somit als allgemeine Methode zu deren Darstellung und Definition ungeeignet. Demgegenüber ist die Begriffsbestimmung der Inkruste als des von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteils auf das gesamte Pflanzenreich anwendbar. Auf Grund dieser Definition haben wir den Inkrusten-Gehalt des Flachsens zu 38.86% bestimmt, während z. B. nach C. G. Schwalbe<sup>16)</sup> im „Flachs überhaupt kein Lignin vorhanden ist“.

<sup>9)</sup> Klason und Fagerlind; E. Hägglund, Die Hydrolyse der Cellulose und des Holzes (F. Enke, Stuttgart), S. 36 [1915].

<sup>10)</sup> A. Wieler, Ber. Dtsch. Botan. Ges. **30**, 400 [1912]; C. **1912**, II 1373.

<sup>11)</sup> vergl. E. Hägglund, l. c., S. 38.

<sup>12)</sup> Sven Odén, Ber. Dtsch. Botan. Ges. **34**, 655 [1916]; C. **1917**, I 417; C. **1917**, II 58; vergl. D. R. P. 169880, Kl. 53 g [1905].

<sup>13)</sup> K. H. A. Melander, C. **1919**, I 862; M. Hönig und W. Fuchs, M. **40**, 341 [1919]; E. Heuser und A. Winsvold, Cellulose-Chemie **1923**, 49ff., 62ff.; E. Heuser und F. Herrmann, Cellulose-Chemie **1924**, 1ff.

<sup>14)</sup> vergl. P. Klason, C. **1919**, I 93; D. R. P. 309551, Kl. 12 o [1916].

<sup>15)</sup> vergl. C. Neuberger,<sup>1)</sup> Zeitschr. d. Vereins d. Dtsch. Zuckerind. **67**, 474, 480 [1917]; E. Correns, Faser-Forschung **1**, 240 [1921]

<sup>16)</sup> Z. Ang. **1923**, 174.

Demnach wird die Inkrusten-Menge einer Zellmembran bestimmt, indem ihre quantitativ ermittelte Skelettsubstanz unter Berücksichtigung von Asche, Extraktivstoffen und Feuchtigkeit des Ausgangsmaterials von 100 subtrahiert wird.

### III.

Die an den von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteil gebundenen Polysaccharide stehen im Gegensatz zu denjenigen, die mit der Cellulose bzw. Chitin vergesellschaftet sind und die Skelettsubstanz darstellen. Diese erweist sich gegenüber Natriumsulfit in der Wärme als indifferent, d. h. die Bindung zwischen den Hemi-cellulosen und der Cellulose bzw. Chitin ist durch Natriumsulfit unlösbar<sup>17)</sup>.

Erst durch Einwirkung stärkerer Alkalien, z. B. Natriumhydroxyd, auf die Skelettsubstanz werden die Hemi-cellulosen abgespalten und in lösliche Form übergeführt<sup>18)</sup>. Als notwendige Folge dieser Darlegungen ergibt sich im Sinne des früher angegebenen Schemas<sup>19)</sup> eine zweifache Verteilung der Pentosane bzw. Hexosane in der Pflanzenfaser. Anstelle einer Dreiteilung der Zellmembran in ihre selbständigen Bestandteile, Inkruste, Hemi-cellulosen bzw. Pentosane, Cellulose bzw. Chitin befürworten wir eine Zweiteilung. Ein Teil der Hemi-cellulosen, zur Inkruste gehörig, abgekürzt als  $H_1$ <sup>20)</sup> bezeichnet, ist an den von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteil, ein anderer,  $H_2$ , zur Skelettsubstanz gehörig, an die Cellulose bzw. das Chitin gebunden.

Die bisher untersuchten Hemi-cellulosen, die an die Cellulose gebunden sind, tragen gleichfalls Carboxylgruppen, die der Glucuronsäure zukommen. Während demnach letztere am Aufbau der Skelettsubstanz beteiligt ist, vermittelt die Galakturonsäure die Bindung von Hemi-cellulosen mit dem von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteil.

Demnach erweist sich die pflanzliche Zellmembran, in großen Zügen betrachtet, als ein zwiefacher Ester, deren Alkohol in der Skelettsubstanz die Cellulose bzw. das Chitin, in der Inkruste der von Chlordioxyd angreifbare Membran-Bestandteil ist.

### IV.

Als Grundlage für die vorhergehenden Darlegungen dienen die Untersuchungen an den Zellmembranen von lufttrocknem Flachs (*Linum usitatissimum*) und Hanf (*Cannabis sativa*), deren Bausteine, nach der Chlordioxyd-Natriumsulfit-Methode ermittelt, auf S. 1402 prozentual angegeben sind. Aus den in den Polysacchariden  $H_1$  und  $H_2$  gefundenen Säuremengen ergibt sich rechnerisch ein Gesamtwert für Säure von 6.3%; diese, an der ursprünglichen Membran gemessen, beträgt 6.8%.

Infolge dieser Übereinstimmung sind die in den Bausteinen gefundenen Aldehydsäuren nicht auf oxydativem Wege aus Kohlenhydraten entstanden, sondern in der ursprünglichen Membran vorhanden. Dieser Umstand bestätigt

<sup>17)</sup> E. Schmidt und G. Malyoth, B. 57, 1835ff. [1924]; vergl. B. 56, 1438 [1923].

<sup>18)</sup> vergl. B. 57, 1836, Anm. 10 [1924]. Im Anschluß an nachstehende Ausführungen ist der Vorgang als Verseifung aufzufassen.

<sup>19)</sup> B. 56, 25 [1923].

<sup>20)</sup>  $H_1$  erinnert in der Zusammensetzung an die Pektin-Stoffe; vergl. F. Ehrlich, Dtsch. Zuckerind. 49, 1046 [1924]; C. 1924, II 2797.

erneut die titrimetrisch und gravimetrisch bewiesene Indifferenz von Chlordioxyd gegenüber Kohlenhydraten.

Nimmt man die zu 6.8% ermittelte Säuremenge als Maß für den gesamten Kohlenhydrat-Anteil der Zellmembran, so werden nach der Chlordioxyd-Methode 93% desselben isoliert, demnach während des Arbeitsganges nur 7% verloren, eine Tatsache, durch die sich das Chlordioxyd-Verfahren allen anderen Aufschlußmethoden als überlegen erweist.

## V.

E. Heuser und O. Merlau<sup>21)</sup> haben unsere Abhandlungen: Zur Kenntnis pflanzlicher Inkrusten (I—III) einer Nachprüfung unterzogen. Sie stellten fest, daß gemäß unserer Angabe<sup>22)</sup> die Skelettsubstanz der Fichte Pentosan und Hexosan enthält, und bestätigten<sup>23)</sup>, daß beim Aufschluß der Zellmembran mittels Chlordioxyds und Natriumsulfits Kohlenhydrate in wasser-lösliche Form übergeführt werden. Trotz dieser Übereinstimmung sehen sich genannte Forscher veranlaßt, sich mit uns in Widerspruch zu setzen auf Grund einer von E. Heuser selbständig entwickelten irrtümlichen Definition der Skelettsubstanz, nämlich: Skelettsubstanz = Summe der Cellulose und aller übrigen Kohlenhydrate<sup>24)</sup>. Da diese Definition nicht mit der unsrigen<sup>25)</sup> übereinstimmt und sich in keiner unserer Veröffentlichungen (I—VI) vorfindet, so ist die Voraussetzung der Arbeit von E. Heuser und O. Merlau unrichtig und damit ihrer Polemik jede Grundlage entzogen<sup>26)</sup>.

Der Methode, die am Aufbau der Inkrusten beteiligten Kohlenhydrate zu gewinnen, ist in unserer Arbeit ein besonderes Kapitel unter der Überschrift: Darstellung der Polysaccharide des Lignins gewidmet worden. Daher ist die Behauptung von E. Heuser und O. Merlau, wir hätten den Verlust dieser Kohlenhydrate bei der Lignin-Bestimmung nicht berücksichtigt, zurückzuweisen.

Immerhin erblicken wir in der Bestätigung unserer experimentellen Angaben durch E. Heuser und O. Merlau eine Stütze dafür, daß das Chlordioxyd-Verfahren zur Ermittlung der Konstitution der Pflanzenfaser dem Chlor-Verfahren überlegen ist. Denn während bei der Einwirkung von Chlor auf die Zellmembran die am Aufbau der Inkrusten beteiligten Pentosane und Hexosane zertrümmert werden und als nicht bestimmbar verloren gehen<sup>27)</sup>, bleiben dieselben bei Anwendung von Chlordioxyd als Aufschlußmittel in ihrer Gesamtheit erhalten.

Diese nunmehr auch von E. Heuser und O. Merlau anerkannte Überlegenheit der Chlordioxyd-Methode veranlaßt uns, die Behauptung aufrecht zu erhalten, daß durch Verwendung von Chlordioxyd das Gebiet der Polysaccharide um eine gewaltige Zahl bisher nicht zugänglicher Naturstoffe bereichert worden ist<sup>28)</sup>.

<sup>21)</sup> Cellulose-Chemie **1923**, 101—109.      <sup>22)</sup> B. **56**, 25 [1923].

<sup>23)</sup> B. **56**, 28ff. [1923].      <sup>24)</sup> B. **56**, 907 [1923]; Cellulose-Chemie **1923**, 101.

<sup>25)</sup> vergl. B. **57**, 1834 [1924].

<sup>26)</sup> Aus dem gleichen Grunde sind die Einwände seitens A. Cleve von Eulers, Cellulose-Chemie **1923**, 109, hinfällig.

<sup>27)</sup> vergl. E. Heuser und W. Niethammer, Der Papierfabrikant **1923**, Nr. 23 A, S. 52.

<sup>28)</sup> B. **56**, 24 [1923].

## Beschreibung der Versuche.

### I.

(Bearbeitet von Hrn. Walther Haag.)

Die nachstehend beschriebenen Ringsprengungen werden in folgender Weise ausgeführt.  $\frac{1}{10}$  Mol. eines in *o*- oder *m*-Stellung substituierten Phenols wird in einer Glasstöpselflasche mit etwa 100 ccm Wasser übergossen und mit drei Tropfen Vanadiumchlorid (techn., Kahlbaum) versetzt. Hierzu fügt man unter guter Eiskühlung allmählich 1,3 l 3-proz. wäßrige Chlordioxyd-Lösung<sup>29)</sup>, worauf sich die Umsetzung meist unter vorübergehender Dunkelfärbung vollzieht. Das Reaktionsgemisch wird bei Verwendung schwerlöslicher Ausgangsmaterialien von Zeit zu Zeit durchgeschüttelt und im Dunkeln zunächst mehrere Stunden in Eiswasser, dann bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Da sich infolge Bildung von Kohlendioxyd gewöhnlich Überdruck entwickelt, befestigt man den Glasstopfen am Flaschenhals durch eine Ligatur. Nach erfolgter Umsetzung, die nach 24 Stdn., zuweilen erst nach mehreren Tagen beendet ist, wird der Überschuß von Chlordioxyd, der stets vorhanden sein muß, aus dem Reaktionsgemisch mittels Durchsaugens von Luft entfernt. Die alsdann farblose oder gelblich gefärbte Lösung wird ohne Rücksicht auf einen zuweilen vorhandenen weißen Niederschlag solange mit gefällttem Calciumcarbonat versetzt, bis die Entwicklung von Kohlendioxyd beendet und Calciumcarbonat im Überschuß vorhanden ist. Gewöhnlich ist mit der Neutralisation Verfärbung des Reaktionsgemisches verbunden.

Ergibt ein Vorversuch die Anwesenheit eines mit Wasserdampf flüchtigen Produktes, so wird die Lösung nebst Niederschlag der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Die flüchtige, in kaltem Wasser schwer lösliche Verbindung wird abfiltriert und nach dem Trocknen im Exsiccator gewogen. Bei Abwesenheit flüchtiger Verbindungen wird die Neutralisation der Säuren mit Calciumcarbonat bei Wasserbad-Temperatur vervollständigt.

**Bestimmung der Oxalsäure:** Die mit Wasserdampf behandelte bzw. erwärmte, häufig dunkel gefärbte Lösung wird nach dem Erkalten durch Filtrieren von dem gewöhnlich gefärbten Niederschlag befreit, der ausgewaschen wird. Die Waschwässer, mit der filtrierten Lösung vereinigt, werden nach erneutem Zusatz von Calciumcarbonat im Vakuum bei einer Badtemperatur von 60° auf etwa 300 ccm eingedampft. Der von der eingedampften Lösung abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag wird gleich dem zuvor erwähnten in warmer Chlorwasserstoffsäure gelöst. Aus der zum Sieden erhitzten und filtrierten sauren Lösung wird durch Ammoniak und Ansäuern mit Essigsäure das Calciumoxalat gefällt und geglüht. Aus dem gefundenen Calciumoxyd ergibt sich die Oxalsäure-Menge, die bei Umsetzung des Phenols mit Chlordioxyd gebildet wurde.

**Bestimmung der Maleinsäure:** Die im vorangegangenen Abschnitt erwähnte, auf 300 ccm eingedampfte Lösung wird nach Zusatz von 80 ccm 18-proz. Chlorwasserstoffsäure, wobei die dunkelgefärbte Lösung sich aufhellt, 24 Stdn. im Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung, mit Natriumsulfat getrocknet, hinterläßt nach dem Abdestillieren des Äthers mehr oder weniger durch stechend riechendes Öl verunreinigte Maleinsäure, die nach dem Trocknen im Vakuum über Ätzkali und Schwefelsäure auf Ton abgepreßt und gewogen wird. Die reine Maleinsäure vom Schmp. 135°<sup>30)</sup> erhält man gewöhnlich nach einmaligem Umlösen aus Äther unter Zusatz von Tierkohle.

<sup>29)</sup> Bei der Umsetzung mit mehrwertigen Phenolen hat die Zugabe des Chlordioxyds besonders langsam zu erfolgen, bei Resorcin z. B. im Verlauf von etwa 6 Stunden.

<sup>30)</sup> vergl. R. Kempf, B. 39, 3725 [1906].

Folgende Verbindungen wurden mit Chlordioxyd umgesetzt, dessen Einwirkungsdauer, wo nicht besonders vermerkt, 72 Std. betrug. Die angegebenen Oxalsäure-Mengen beziehen sich auf wasserfreie Verbindung; das mehrfach erwähnte, mit Wasserdampf flüchtige Chlorprodukt, von bisher unbekannter Konstitution, reduziert ammoniakalische Silberlösung, Fehling'sche Lösung, Permanganat und schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 99°.

1. 13.9 g *o*-Nitro-phenol (120 Std.): 0.8 g Oxalsäure; 7 g rohe, 6.5 g reine Maleinsäure<sup>31)</sup>.

2. 11 g Brenzcatechin: 0.4 g Chlorverbindung; 4 g Oxalsäure; 2.5 g rohe, 2.1 g reine Maleinsäure.

3. 11 g Resorcin: 0.4 g Chlorverbindung; 3.4 g Oxalsäure; 3 g rohe, 1.9 g reine Maleinsäure.

4. 12.6 g Pyrogallol: 3.2 g Oxalsäure; 3.1 g rohe, 2.7 g reine Maleinsäure.

5. 12.6 g Phloroglucin: 4.4 g Oxalsäure.

6. 13.8 g Salicylsäure: 0.7 g Chlorverbindung; 1.9 g Oxalsäure; 6.6 g rohe, 5.4 g reine Maleinsäure.

7. 13.8 g *m*-Oxy-benzoessäure: 0.3 g Chlorverbindung; 1.9 g Oxalsäure; 4.9 g rohe, 4.4 g reine Maleinsäure.

8. 18.8 g Gallussäure: 8.4 g Oxalsäure; 0.2 g rohe, 0.1 g reine Maleinsäure; 2.5 g Öl<sup>32)</sup>.

9. 9.6 g Furfuro<sup>33)</sup>: 0.4 g Oxalsäure; 6.2 g rohe, 5.1 g reine Maleinsäure.

Die Höchstausbeute beträgt an: Oxalsäure 31% bei Gallussäure, Maleinsäure 60% bei *o*-Nitro-phenol.

#### Darstellung von Cysteinsäure<sup>34)</sup>.

2.4 g Cystin (1 Mol.) werden in etwa 30 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter Eiskühlung mit einer 1- bis 3-proz. wäßrigen Chlordioxyd-Lösung versetzt, die 2.2 g (3.3 Mol.) Chlordioxyd enthält. Nach kurzer Zeit erfolgt Lösung des Cystins. Das Reaktionsgemisch wird mittels hindurchgesaugter Luft von überschüssigem Chlordioxyd befreit. Die farblose und filtrierte Lösung wird unter 12 mm Druck völlig eingedampft. Gegen Ende dieser Operation treten geringe Mengen von Chlordioxyd auf. Das meist schwach gelblich gefärbte Reaktionsprodukt wird etwa 10 Min. mit 30 ccm siedendem absol. Alkohol behandelt. Nach Abgießen des erkalteten Alkohols wird der Rückstand in 6 ccm heißem Wasser gelöst, aus dem auf Zusatz von 15--20 ccm Aceton Cysteinsäure ausfällt, deren Krystallisation durch Eiskühlung vervollständigt wird. Die so gewonnene Verbindung ist nach dem Trocknen im Vakuum bei 78° wasserfrei und analysenrein. Ausbeute 3.2 g = 95% der Theorie.

<sup>31)</sup> Während des Trocknens der rohen Maleinsäure im Exsiccator entwickeln sich Stickoxyde.

<sup>32)</sup> Durch diese nicht einheitliche Verbindung ist die Maleinsäure verunreinigt. Die Trennung gelingt durch Benzol, in dem Maleinsäure schwer löslich ist.

<sup>33)</sup> mit 0.7 l 3-proz. Chlordioxyd umgesetzt; nach Zusatz von Calciumcarbonat wird das Reaktionsgemisch durch Wasserdampf-Destillation gereinigt, wobei geringe Mengen eines Öls übergehen.

<sup>34)</sup> vergl. E. Friedmann, B. Ph. P. 3, 25 [1903]; E. Schmidt und K. Braunsdorf, B. 55, 1530 [1922].

## II.

(Bearbeitet von Hrn. Joseph Abele.)

Verhalten von

Chlorwasserstoffsäure gegenüber Pflanzenfasern<sup>35)</sup>.

Die feingemahlene, durch Behandeln mit Wasser und Aceton<sup>36)</sup> gereinigten Pflanzenfasern (etwa 0.25 g) werden bei 78° unter  $\frac{1}{10000}$  mm Hg-Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, mit 30 ccm Chlorwasserstoffsäure übergossen und im Dunkeln bei Zimmertemperatur 96 Stdn. aufbewahrt. Hierauf werden die Pflanzenfasern in einem Gooch-Tiegel abfiltriert, ausgewaschen und abermals bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Nachstehende Untersuchungen wurden an Buchenholz (*Fagus silvatica*) ausgeführt:

Einwirkung  $n_{10}$ -Säure.

I. Angew. Subst. . .	0.2812 g	II. Angew. Subst. . .	0.2943 g
Gef. „ . .	0.2803 g	Gef. „ . .	0.2932 g
Differenz in %	—0.32	Differenz in %	—0.38.

Einwirkung  $n_{\frac{1}{2}}$ -Säure.

I. Angew. Subst. . .	0.2655 g	II. Angew. Subst. . .	0.3679 g
Gef. „ . .	0.2611 g	Gef. „ . .	0.3629 g
Differenz in %	—1.66	Differenz in %	—1.36.

## III.

(Bearbeitet von Hrn. Ludwig Sperling.)

Für die Zerlegung der Zellmembranen gemäß dem auf S. 1397 wiedergegebenen Schema dienen nachstehende Methoden.

## A. Präparative Methoden.

1. Die Aufspaltung der Zellmembranen von Flachs und Hanf in Inkrusten und Skelettsubstanzen wird gewöhnlich durch 4-malige Behandlung mit  $n_{\frac{1}{2}}$ -Chlordioxyd und 2-proz. Natriumsulfit ausgeführt<sup>37)</sup>.

2. Für die Darstellung der am Aufbau der Inkrusten beteiligten Polysaccharide H<sub>1</sub> und des von Chlordioxyd angegriffenen Membran-Bestandteils dient die früher angegebene Methode<sup>38)</sup>.

3. Die an die Cellulose gebundenen Hemi-cellulosen H<sub>2</sub> werden nach 3-maliger Behandlung der Skelettsubstanz mit 5-proz. Natronlauge gewonnen<sup>39)</sup>. Nach jedesmaliger Einwirkung von Alkali werden die Hemi-cellulosen durch Alkohol gefällt, deren durchschnittliche Menge nach Fällung: I. 80%, II. 15%, III. 5% der Gesamtmenge von erhaltener H<sub>2</sub> ausmachen.

4. Die nach 3 bis auf geringe Anteile von H<sub>2</sub> befreite Cellulose wird nach völligem Auswaschen von Alkali mittels Wassers wie Skelettsubstanzen aufbewahrt<sup>40)</sup>.

<sup>35)</sup> vergl. R. Willstätter und E. Ungar, Dissertation von E. Ungar, Beiträge zur Kenntnis der verholzten Faser (Druckerei der Pester-Lloyd-Gesellschaft, Budapest), S. 64 [1916]; E. Schmidt und G. Malyoth, B. 57, 1835 [1924].

<sup>36)</sup> R. Willstätter und E. Ungar, l. c., S. 35. Nach Reinigung der Pflanzenfasern mit Aceton muß dieses aus der Zellmembran durch abermalige Behandlung mit Wasser verdrängt werden. Es hat sich ergeben, daß so behandelte Pflanzenteile am ehesten gewichtskonstant werden, da Wasser von allen Lösungsmitteln am leichtesten entfernt wird; vergl. M. Renker, Über Bestimmungsmethoden der Cellulose (Gebr. Bornträger, Berlin), S. 22, Anm. 1 [1910]; K. Freudenberg, Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe (J. Springer, Berlin), S. 35 [1920].

<sup>37)</sup> B. 57, 1835 [1924], 54, 1864 [1921], 56, 28 [1923].

<sup>38)</sup> B. 56, 29 [1923]. <sup>39)</sup> B. 54, 1867 [1921]. <sup>40)</sup> B. 56, 30 [1923].



## B. Analytische Methoden.

Um das langwierige Trocknen der Kohlenhydrate für quantitative Untersuchungen zu vermeiden, werden die Analysen an lufttrocknem Material ausgeführt, das einer Substanzmenge (etwa 10 g) entnommen wird, die man im Wägeröhrchen verschlossen im Exsiccator über Chlorcalcium aufbewahrt.

1. Zu Feuchtigkeits- und Asche-Bestimmungen werden 0.2—0.5 g Substanz über Phosphorpentoxyd bei 78° und 0.1—0.2 mm Hg-Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

2. Die Skelettsubstanz wird durch Aufschluß von etwa 1 g lufttrocknen Materials mit  $n/5$ -Chlordioxyd und 2-proz. Natriumsulfit ermittelt<sup>41)</sup>.

3. Bestimmung von Aldehydsäuren erfolgt nach der von K. U. Lefèvre angegebenen, von A. W. van der Haar verbesserten Methode<sup>42)</sup>. Je nach dem Säuregehalt beträgt die zu analysierende Substanzmenge 1—3 g.

4. Pentosan-Bestimmungen werden an 0.3—0.5 g Substanz nach dem Verfahren von M. Krüger und B. Tollens unter Berücksichtigung der von F. Ienze, B. Pleus und J. Müller<sup>43)</sup> gemachten Angaben ausgeführt. Den Berechnungen liegt die Kröber-sche Tabelle zugrunde.

5. In den hydrolysierten<sup>44)</sup> Polysacchariden H<sub>I</sub> und H<sub>S</sub> werden nach den von van der Haar angegebenen Methoden<sup>45)</sup> die Galakturon- und Glucuronsäure qualitativ, die Hexosen in H<sub>I</sub> und H<sub>S</sub> quantitativ durch Vergärung bestimmt.

Da die Hydrolyse unter Wasseraufnahme erfolgt, beträgt die Summe der Spaltstücke in H<sub>S</sub> mehr als 100 %.

Mit Bezugnahme auf die im vorhergehenden Abschnitt erwähnten Methoden sind folgende Ergebnisse in Prozenten erhalten worden.

## Flachs (lufttrocken).

Feuchtigkeit 7.77; Asche 3.51; Skelettsubstanz 50.3 (Asche 0.87), Skelettsubstanz aschefrei 49.86; Inkruste 38.86.

Inkruste: H<sub>I</sub> 17.5 (Feuchtigkeit 5.35, Asche 29.08); von Chlordioxyd angegriffener Membran-Bestandteil 18.9 (Asche 4.97). Auf lufttrocknen Flachs bezogen: H<sub>I</sub> 11.5; von Chlordioxyd angegriffener Membran-Bestandteil 18, entsprechend 66 % des zu 27 %<sup>46)</sup> in der ursprünglichen Zellmembran angenommenen, von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteils.

Skelettsubstanz: H<sub>S</sub> 8.6 (Feuchtigkeit 8.13, Asche 3.52). Auf lufttrocknen Flachs bezogen: H<sub>S</sub> 7.6, entsprechend 15 % der wasser- und asche-freien Skelettsubstanz. Pentosan-Gehalt der wasser- und asche-freien, 3-mal mit 5-proz. Natronlauge behandelten Cellulose 5.1 (Asche der wasserfreien Cellulose 0.56).

H<sub>I</sub>: Galakturonsäure-lacton 47.1, Pentosan<sup>46)</sup> 11, Galaktose 41.9.

H<sub>S</sub>: Glucuronsäure-lacton 11.5, Pentosan<sup>46)</sup> 81.3, Glucose 11.6, Galaktose 5.8.

## Hanf (lufttrocken).

Feuchtigkeit 7.72; Asche 2.65; Skelettsubstanz 50.61 (Asche 0.57), Skelettsubstanz aschefrei 50.32; Inkruste 39.31.

Inkruste: H<sub>I</sub> 21.1 (Feuchtigkeit 7.16, Asche 29.92); von Chlordioxyd angegriffener Membran-Bestandteil 15.5 (Asche 4.72). Auf lufttrocknen Hanf bezogen: H<sub>I</sub> 13.3; von

<sup>41)</sup> vergl. B. 54, 1871 [1921].

<sup>42)</sup> Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus Glucosiden usw. erhaltenen Monosaccharide und Aldehydsäuren (Gebr. Borntäger, Berlin), S. 71 [1920].

<sup>43)</sup> J. pr. [2] 101, 239 [1921].

<sup>44)</sup> E. P. Clark, Journ. Biol. Chem. 51, 1 [1922].

<sup>45)</sup> ermittelt aus dem Inkrusten-Gehalt 38.86, vermindert um H<sub>I</sub> 11.5.

<sup>46)</sup> Methyl-pentosen waren nach van der Haar, l. c., S. 68, nicht nachweisbar; vergl. E. Correns, Faser-Forschung I, 234 [1921].

Chlordioxyd angegriffener Membran-Bestandteil 14.8, entsprechend 57% des zu 26%<sup>47)</sup> in der ursprünglichen Zellmembran angenommenen von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteils.

Skelettsubstanz: Hg 9.0 (Feuchtigkeit 8.49, Asche 3.89). Auf lufttrocknen Hanf bezogen: Hg 7.9, entsprechend 15.7% der wasser- und asche-freien Skelettsubstanz. Pentosan-Gehalt der wasser- und asche-freien, 3-mal mit 5-proz. Natronlauge behandelten Cellulose 6.6 (Asche der wasserfreien Cellulose 0.59).

H<sub>1</sub>: Galacturonsäure-lacton 38.4, Pentosan<sup>46)</sup> 18.6, Galaktose 43.1.

H<sub>2</sub>: Glucuronsäure-lacton 11.9, Pentosan<sup>46)</sup> 80.5, Glucose 11.5, Galaktose 5.9.

Die ausführlichen Analysen-Ergebnisse finden sich in der Dissertation des Hrn. Ludwig Sperling, Berlin 1924.

### 256. D. Vorländer und Karl Kunze: Eine grüne Form des p, p'-Dioxy-azobenzols.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 23. April 1925.)

Das aus *p*-Nitro-phenol oder *p*-Amino-phenol dargestellte *p, p'*-Dioxy-azobenzol<sup>1)</sup> bildet nach Untersuchungen von Willstätter und Benz<sup>2)</sup> mehrere bräunlich-rote oder gelb-bräunliche Formen und auch eine grüne Form, die beim Erhitzen des braunen Oxyazokörpers auf 130° oder bei der Addenden-Dissoziation des Ammoniumsalzes entsteht. Beim Vergleich des Dioxy-azobenzols mit den Dioxy-benzal-ketonen<sup>3)</sup> vermißten wir eine grüne, aus der Dissoziation der Hydrohaloide zu erwartende, unbeständige Form. Durch Zerlegung der Säure-Addukte mit Wasser bei Zimmertemperatur kamen wir nicht zum Ziel. Trägt man aber das blau-schwarze Monohydrochlorid (bzw. Hydrobromid) in Eiswasser oder besser in auf -10° bis -15° abgekühlte Kochsalz- bzw. Natriumacetat-Lösung ein, so erhält man eine neue, dunkelgrau- bzw. oliv-grüne Form des Dioxy-azobenzols oder auch Mischformen dieser grünen mit der gelben wasserhaltigen Form. Dieses grüne Dioxy-azobenzol ist nach dem Auswaschen mit Eiswasser oder mit essigsaurer Natriumacetat-Lösung (-15°) chlorfrei, färbt sich beim Trocknen oder Aufbewahren grünlich-gelb und verwandelt sich oberhalb 0° nach wenigen Minuten, bei Zimmertemperatur sehr rasch vollständig in die gewöhnliche bräunlichgelbe, krystallwasserhaltige Form. Licht, Luft und Feuchtigkeit waren bei der Verwandlung anscheinend ohne wesentlichen Einfluß. Von welcher der verschiedenen braunen Formen des Dioxy-azobenzols das stahlblaue Hydrochlorid stammte, ob dieses aus der Lösung in Eisessig, Chloroform oder absol. Alkohol frisch gefällt, oder ob es getrocknet 3 Tage aufbewahrt war, ist nicht immer gleichgültig; doch eignet sich das aus absol. Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoff gefällte Hydrochlorid am besten für den Versuch. Ebenso wie die grünen Formen der *p*-Bis-oxybenzal-Ringketone gibt das grüne Dioxy-azobenzol mit Alkalien und mit organischen Lösungsmitteln

<sup>47)</sup> ermittelt aus dem Inkrusten-Gehalt 39.31, vermindert um H<sub>1</sub> 13.3.

<sup>1)</sup> Weselsky und Benedikt, A. **196**, 340 [1879]; Vorländer, A. **320**, 122; Bigiavi, C. **1923**, III 912.

<sup>2)</sup> B. **39**, 3492 [1906], **40**, 1578 [1907].

<sup>3)</sup> B. **58**, 131 [1925].