

**92. H. Heuser: Bemerkungen zur Arbeit von E. Schmidt, W. Haag und L. Sperling: Zur Kenntnis pflanzlicher Inkrusten (VI).**

(Eingegangen am 10. Februar 1926.)

In dieser Arbeit<sup>1)</sup> behauptet E. Schmidt, ich hätte eine selbständige, aber irrümliche Definition des Begriffes „Skelettsubstanz der Zellmembran“ entwickelt, diese stimme nicht mit der von ihm<sup>2)</sup> gegebenen überein und fände sich auch nicht in einer seiner vorhergehenden und nachfolgenden Veröffentlichungen (I—VI). Deshalb sei meiner ersten Entgegnung<sup>3)</sup> auf E. Schmidts Schlußfolgerungen der Boden entzogen.

Hierzu ist zu sagen, daß für die Frage nach der richtigen oder irrümlichen Definition des Begriffes „Skelettsubstanz“ nur diejenigen Arbeiten E. Schmidts in Frage kommen können, die vor meiner ersten Entgegnung, also vor 1923, erschienen sind. Sieht man diese Arbeiten durch, so findet man nirgends eine klare, unzweideutige Definition jenes Begriffes. Dies ist ja nicht nur mir, sondern auch anderen, wie A. Cleve v. Euler, die ganz unabhängig von mir arbeitete, aufgefallen<sup>4)</sup>.

In allen diesen Arbeiten stellt E. Schmidt die Behauptung voran, daß das Chlordioxyd Kohlenhydrate, wie Cellulose, Pentosane und Hexosane nicht angreift, sondern nur das Lignin (bzw. „die Inkruste“) in lösliche Abbauprodukte überführt und so entfernt. Auf Grund dieser Voraussetzung habe ich unter „Skelettsubstanz“ die „Cellulose + alle Kohlenhydrate“ verstanden.

Die weitere Behauptung Schmidts, daß bei der Behandlung der Zellmembran mit Chlordioxyd nicht die gesamten Kohlenhydrate<sup>5)</sup>, sondern nur ein Teil davon bei der Cellulose verbleibt, nämlich derjenige, welcher mit der Cellulose chemisch verbunden sei, und somit auch ein Teil der gesamten Pentosane und Hexosane mit dem Lignin entfernt wird, nämlich derjenige, welcher mit dem Lignin chemisch verbunden sei — diese Behauptung habe ich in der Tat für die Definition des Begriffes Skelettsubstanz nicht berücksichtigt, und zwar deshalb nicht, weil sie in keiner Weise, auch bis heute noch nicht, bewiesen worden ist, weil ferner jede Angabe fehlt, nach welchen stöchiometrischen Verhältnissen sich die Kohlenhydrate auf die Cellulose und das Lignin verteilen, und weil endlich die Einführung der in dieser Weise und vorläufig noch rein willkürlich interpretierten Begriffe „Skelettsubstanz“ und „Inkruste“ in die Analyse der pflanzlichen Rohstoffe ganz falsche Zahlen über die Einzelbestandteile der Rohstoffe hineinbringt, wie ich dies bereits gezeigt habe<sup>6)</sup>.

Die Analyse hat — von jeher — die Aufgabe, die einzelnen Bestandteile, hier also Cellulose, Lignin, Pentosane, Hexosane usw., jeden für sich, in möglichst reiner Form zu erfassen. An dieser Aufgabe würde sich auch nichts ändern, wenn der Beweis erbracht werden sollte, daß im Holz usw. ein Teil der Kohlenhydrate an die Cellulose, ein anderer an das Lignin chemisch gebunden ist. Wäre es anders, so würde man auf die Anwendung der Analyse

<sup>1)</sup> B. 58, 1394 [1925].    <sup>2)</sup> B. 57, 1834 [1924].

<sup>3)</sup> B. 56, 907 [1923] und Cellulosechemie 3, 101 [1923].

<sup>4)</sup> Cellulosechemie 3, 109 [1923].

<sup>5)</sup> Unter „Kohlenhydrate“ seien hier alle in den Pflanzen vorkommenden Pentosane und Hexosane u. dergl. mit Ausnahme der Cellulose verstanden.

<sup>6)</sup> B. 56, 25 [1923] und Cellulosechemie, a. a. O.

überhaupt verzichten müssen; denn es fehlt ja auch nicht an Stimmen, die einer chemischen Bindung der Cellulose an das Lignin das Wort reden.

Ich wende mich also hauptsächlich und mit Nachdruck gegen die Einführung des neuen Begriffs „Skelettsubstanz“ und die Wiedereinführung und Interpretation des Begriffs „Inkrusten“ in die Analyse der pflanzlichen Rohstoffe, weil sie nur Unklarheit und Verwirrung schaffen und uns auf das früher übliche Operieren mit rein willkürlichen Begriffen wie „Rohfaser“ u. dergl. zurückwerfen.

In seinen weiteren Ausführungen behauptet E. Schmidt — trotz meiner ersten Entgegnung — von neuem, daß mit der Anwendung des Chlordioxyds das Gebiet der Polysaccharide um eine gewaltige Zahl bisher nicht zugänglicher Naturstoffe bereichert worden sei. Zur Aufrechthaltung dieser Behauptung sieht sich E. Schmidt veranlaßt, weil auch ich die Überlegenheit des Chlordioxyds gegenüber dem Chlor für die Ermittlung der Konstitution der Pflanzenfaser anerkannt hätte. Diese Anerkennung meinerseits ist zunächst niemals im Hinblick auf eine Konstitutions-Ermittlung geschehen, sondern lediglich auf die analytische Bestimmung der Cellulose, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil das Chlordioxyd die Cellulose weniger angreift als das Chlor. Wie man aus dieser Bevorzugung der Chlordioxyd-Methode aber den Schluß ziehen kann, daß durch ihre Anwendung das Gebiet der Polysaccharide um eine gewaltige Zahl bisher nicht zugänglicher Stoffe bereichert worden sei, ist und bleibt unverständlich, — unverständlich deshalb, weil man auch vor Einführung der Chlordioxyd-Methode andere Verfahren gekannt hat, nach denen man jene Stoffe hat isolieren können (z. B. Extraktion mit Natronlauge). Was also allenfalls anerkannt werden könnte, wäre lediglich, daß durch die Anwendung der Chlordioxyd-Methode die früher üblichen Verfahren zur Isolierung von Kohlenhydraten, wie Pentosanen und Hexosanen, verbessert worden sind.

Aber auch das scheint mir noch zuviel behauptet; denn das Chlordioxyd beläßt ja einen beträchtlichen Teil dieser Stoffe bei der Cellulose. Dieser kann mittels Chlordioxyds nicht gewonnen werden. Um auch diesen zu erhalten, muß man, wie früher üblich und wie es E. Schmidt in diesem Falle auch tut, die Skelettsubstanz mit Natronlauge extrahieren usw. Für eine Bewertung der Chlordioxyd-Methode gegenüber anderen Methoden kann also die Ausbeute nur auf diejenigen Kohlenhydrate bezogen werden, die in der Tat, d. h. allein durch die Behandlung mit Chlordioxyd (und Natriumsulfit-Lösung) entfernt werden. Es ist deshalb durchaus falsch, wenn E. Schmidt<sup>7)</sup> sagt, daß z. B. aus Flachs 93% der gesamten Kohlenhydrate der Zellmembran durch die Chlordioxyd-Methode gewonnen werden können, wodurch sich das Chlordioxyd-Verfahren allen anderen Methoden als überlegen erweise.

Sieht man sich die Analysen an, so sind mittels Chlordioxyds aus der Inkruste 11.50% Hemicellulose und aus der Skelettsubstanz mittels Natronlauge 7.6% gewonnen worden. Man ersieht daraus, daß mittels Chlordioxyds allein nur 56% (und nicht 93%) der gesamten Kohlenhydrate des Flachses erhalten werden können.

Demgegenüber ergibt die Extraktion der ursprünglichen Zellmembran mit Natronlauge, wie schon Salkowski und andere vor ihm und nach ihm festgestellt haben, bei sorgfältiger Arbeitsweise sehr gute Ausbeuten an

<sup>7)</sup> B. 58, 1398 [1925].

Kohlenhydraten, jedenfalls, nicht weniger, meistens aber mehr als durch das Chlordioxyd-Verfahren möglich ist. Da nun auch — nach der etwa 4—5-mal vorzunehmenden Behandlung mit Chlordioxyd — die Trennung der Kohlenhydrate von den Oxydationsprodukten des Lignins erst nach mühsamen und langwierigen Operationen zum Ziele führt, so besitzt m. E. im Hinblick auf eine präparative Gewinnung der Pentosane und Hexosane die Chlordioxyd-Methode überhaupt keinen Vorteil gegenüber der Extraktions-Methode.

### 93. Erich Benary: Berichtigung.

(Eingegangen am 23. Januar 1926.)

In der gemeinsam mit Hans Meyer und Kurt Charisius erfolgten Mitteilung<sup>1)</sup>: „Zur Kenntnis der Oxymethylen-ketone“ ist ein bedauerlicher Irrtum enthalten, auf den mich Hr. Geheimrat v. Auwers freundlichst aufmerksam macht. Die von uns beschriebene Oxymethylen-Verbindung aus Methyl-äthyl-keton und Ameisensäure-ester hat, wie schon Claisen<sup>2)</sup> festgestellt hat, die Formel:  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\text{:CH}\cdot\text{OH}$ , ferner haben Diels und Ilberg<sup>3)</sup> dieselbe Substanz sowie ihr Anilid auf fast gleiche Weise wie wir gewonnen. Die von uns aus der Oxymethylen-Verbindung erhaltene Benzolazo-Verbindung kann demnach auch nicht die angenommene Substanz sein. Die Oxymethylen-Verbindung aus Methyl-äthyl-keton hat also aus den von uns geführten Erörterungen auszuschneiden. Dagegen muß die aus dem nächst höheren Homologen, dem Methyl-*n*-propyl-keton, hergestellte Oxymethylen-Verbindung die von uns angegebene Konstitution besitzen, weil sie sich in gleicher Weise wie das Oxymethylen-aceton in 2-Methyl-5-acetyl-pyridin<sup>4)</sup>, mit Ammoniak in das entsprechende Homologe, das 2-Propyl-5-butyryl-pyridin<sup>5)</sup>, überführen läßt.

<sup>1)</sup> B. 59, 108 [1926].

<sup>2)</sup> A. 278, 270 Anm. [1894].

<sup>3)</sup> B. 49, 160 [1916].

<sup>4)</sup> B. 57, 828 [1924].

<sup>5)</sup> Charisius, Dissertat., Berlin 1925.

### 94. B. Helferich und H. Sieber: Berichtigung.

(Eingegangen am 13. Februar 1926.)

Die als „salzsaures Triphenyl-carbinol“<sup>1)</sup> beschriebene Verbindung vom Schmp. 174<sup>0</sup> hat eine andere Zusammensetzung als a. a. O. angegeben. Sie enthält ein Molekül Pyridin. Für die prozentische Zusammensetzung an Kohlenstoff und Wasserstoff macht das fast nichts aus. Der geringe Stickstoff-Gehalt ist qualitativ am sichersten durch Erwärmen mit Natronlauge an dem Pyridin-Geruch nachzuweisen. Die Substanz ist also eine Doppelverbindung von salzsaurem Pyridin mit Triphenyl-carbinol. Außer aus Essigester kann sie auch aus Aceton umkrystallisiert werden.

0.2055 g Sbst.: 0.5788 g CO<sub>2</sub>, 0.1138 g H<sub>2</sub>O. — 0.2484 g Sbst.: 8.2 ccm N (18<sup>0</sup>, 755 mm). — 0.1214 g Sbst.: 0.0478 g AgCl.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, HCl (375.65). Ber. C 76.67, H 5.90, N 3.70, Cl 9.44.

Gef. „ 76.81, „ 6.19, „ 3.84, „ 9.74.

<sup>1)</sup> B. 58, 882, 1605 [1925].