

in Lösung sind aber aus der Natur der Bindung in Gasform nicht ohne weiteres zulässig, da es von der Umgebung abhängig sein kann, ob der Term der Ionen-Verbindung oder derjenige der Atom-Verbindung der stabilste ist. Ein typisches Beispiel hierfür scheinen mir Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff zu sein, die nach Untersuchungen der Absorptionsspektren von Bonhoeffer und Steiner wohl sicher den Atom-Verbindungen zuzurechnen sind, während sie in wässriger Lösung als besonders starke Säuren bekannt sind. Es ist nicht Zeit genug vorhanden, um darauf einzugehen, daß die Dissoziations-Arbeiten der Moleküle in verschiedenen Anregungszuständen vollkommen verschieden sein können. Im Falle der Edelgase haben wir sogar im Grundzustand bekanntermaßen bisher keine Möglichkeit, eine Verbindung nachzuweisen, während sie im angeregten Zustand unschwer aus dem Spektrum zu entnehmen sind. Ich glaube jedoch, daß die Möglichkeit solcher Vorkommnisse ohne weiteres verständlich ist, sobald man von der wohl allgemein angenommenen Auffassung ausgeht, daß für die Art und die Stärke einer möglichen Verbindung die Elektronen-Anordnung maßgebend ist, da diese in den verschiedenen Anregungszuständen völlig verschieden ist. Damit ist die Verschiedenheit des Verhaltens der Moleküle und Atome in verschiedenen Anregungs-Zuständen ohne weiteres gegeben.

Ich bin somit am Ende meiner Ausführungen und möchte Ihnen nochmals herzlichst danken für die Ehrung, die Sie mir mit der Aufforderung erwiesen haben, und für die freundliche Geduld, mit der Sie meinen Ausführungen gefolgt sind.

Literatur: An Stelle der einzelnen Literatur-Nachweise in den Zeitschriften mag hier auf zusammenfassende Darstellungen verwiesen werden.

1. Fluorescenz: P. Pringsheim, Fluorescenz und Phosphorescenz, Springer, Berlin.
2. Elektronen-Stoß: K. T. Compton und F. L. Mohler, Critical Potentials, National Research Council, Vol. 9, Part 1; übersetzt von Suhrmann, herausgegeben von Eucken. — J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quanten-Sprüngen durch Stöße, Springer 1926.
3. Verwendung der Anregungs-Energie bei Zusammenstößen: J. Franck und P. Jordan, loc. cit.
4. Photochemische Dissoziation: H. Sponer, Optische Bestimmung der Dissoziationswärme von Gasen. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaft, 6. Band, 1927, Springer, Berlin.

Göttingen, Dezember 1927.

II. Physikal. Institut d. Universität.

### 73. Wilhelm Treibs und Harry Schmidt: Über die Oxydation reaktionsfähiger Methylengruppen.

[Aus d. Zentrallaborat. d. Akt.-Ges. Lignose.]

(Eingegangen am 26. Januar 1928.)

W. Semmler<sup>1)</sup> und Mitarbeiter haben gefunden, daß sich mit Chromsäure in Eisessig-Lösung beim Cedren, Gurjunen und  $\alpha$ -Pinen die einer Doppelbindung benachbart stehende  $\text{CH}_2$ -Gruppe zur  $\text{CO}$ - bzw.

<sup>1)</sup> B. 40, 3571 [1907], 47, 1141 [1914].

C(OH)-Gruppe oxydieren läßt. Auch Tetralin kann man nach Schroeter<sup>2)</sup> analog in Tetralon überführen. Wir suchten an Hand einer Reihe von Verbindungen, die in Nachbarstellung zur Doppelbindung eine CH<sub>2</sub>-Gruppe haben, festzustellen, ob diese Reaktion allgemeiner Anwendung fähig ist. Eine Nachprüfung der Semmlerschen Versuche hatte ergeben, daß die Ausbeuten bei der Oxydation in Eisessig-Lösung gering sind. Eisessig zeigt außerdem nur bei Zusatz von Wasser eine genügend große Löslichkeit für Chromtrioxyd. Wir verwandten daher zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen eine Lösung von fester Chromsäure in Essigsäure-anhydrid, die eine Konzentration der Chromsäure im Lösungsmittel bis zu 30% gestattet<sup>3)</sup>.

Essigsäure-anhydrid ist zwar in Verbindung mit Schwefelsäure bei der Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe bereits verwandt worden, jedoch diente in diesem Falle das Essigsäure-anhydrid nicht als Lösungsmittel<sup>4)</sup>. Auch ist die Reaktion naturgemäß auf die sehr widerstandsfähigen aromatischen Verbindungen beschränkt. Bei unserer Oxydationsweise wird so von vornherein die unter Umständen störende Anwesenheit von Wasser ausgeschlossen und das während der Reaktion entstehende Wasser gebunden. Darüber hinaus ist vom Essigsäure-anhydrid zu erwarten, daß es empfindliche Alkohole im Augenblick des Entstehens acetyliert und so vor weiterer Oxydation schützt. Der zu oxydierende Stoff kann mit beliebigen Mengen eines chromsäure-beständigen Lösungsmittels, wie Tetrachlorkohlenstoff, verdünnt werden.

Wir oxydierten in der angeführten Weise hauptsächlich cyclische Kohlenwasserstoffe mit einer Äthylen-Bindung im Ring und Verbindungen mit semicyclischer Lage der Doppelbindung. Die Reaktionsprodukte der ring-ungesättigten Verbindungen bestanden in der Hauptsache aus ungesättigten Alkoholen und Ketonen, indem die der Doppelbindung benachbart stehende CH<sub>2</sub>-Gruppe oxydiert wurde. Trotz bedeutendem Überschuß an Chromtrioxyd über die berechnete Menge hinaus blieb stets ein Teil des Ausgangsmaterials unverändert, und ein Teil wurde, wie bei der Empfindlichkeit dieser Verbindungen zu erwarten, über die Alkohole und Ketone weiter oxydiert. Wir erhielten so aus  $\alpha$ -Pinen (1) Verbenol (2) und Verbenon (3). Dipenten (4) lieferte Carveol (5) und Carvon (6)<sup>5)</sup>. Cyclohexen (7) gab Cyclohexenol (8)<sup>6)</sup> und ein ungesättigtes Keton. Tetralin oxydierte sich zu Tetralon und dem zugehörigen Alkohol. Aus Terpeneol (9) konnte ein ungesättigtes Glykol erhalten werden.

Abweichend verhielten sich die Terpen-Verbindungen mit semicyclischer Lage der Doppelbindung. Es wurde durch unser Chromsäure-Gemisch vorwiegend die Doppelbindung selbst angegriffen. So entstanden aus Sabinen (10) Cuminaldehyd (11), Isopropyl-cyclohexenon (12) und Cymol (13). Die gleichen Oxydationsprodukte wurden auch aus

<sup>2)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 346948 (C. 1922, II, 1141).

<sup>3)</sup> Diese Oxydationsart wurde zuerst von W. Treibs mit Erfolg angewandt.

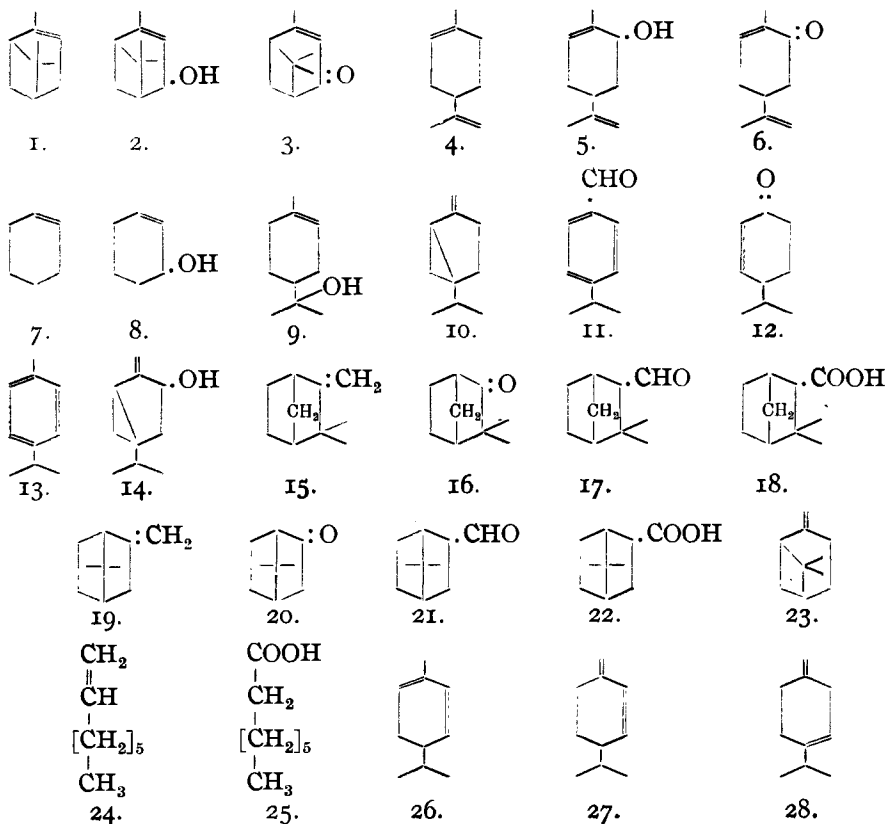
<sup>4)</sup> Thiele und Winter, A. 311, 353 [1900].

<sup>5)</sup> Die gleichen Verbindungen entstehen auch bei der Autoxydation, vergl. Blumann und Zeitschel, B. 46, 1178 [1913], 47, 2623 [1914].

<sup>6)</sup> vergl. hierzu: Willstätter und Sonnenfeld, B. 46, 1384 [1913], sowie Kötz und Richter, Journ. prakt. Chem. [2] 111, 373 [1925].

Sabinol (14) erhalten. Camphen (15) wurde zu Camphenilon (16), Camphenilanaldehyd (17) und Camphenilansäure (18) oxydiert. Analoge Oxydations-Ergebnisse zeigte das  $\alpha$ -Fenchon (19). Es entstanden Fenchocamphoron (20), Fenchonillanaldehyd (21) und Fenchonilansäure (22). Auch  $\beta$ -Pinen (Nopinon) (23) bildete eine gesättigte Säure  $C_{10}H_{16}O_2$  und einen nach Cuminaldehyd riechenden Aldehyd. Es entstanden noch verbenon-artig riechende Ketone nebst den zugehörigen Alkoholen.

Von besonderem Interesse erschien uns die Oxydation des Octylens (24) aus *n*-prim.-Octylalkohol, da dieser olefinische Kohlenwasserstoff einerseits die den ring-ungesättigten Kohlenwasserstoffen entsprechende, der Doppelbindung benachbarte  $CH_2$ -Gruppe enthält, als auch andererseits durch die endständige Doppelbindung mit den semicyclischen Kohlenwasserstoffen in Analogie zu setzen ist. Aus dem Oxydationsgemisch wurde an gesättigten Verbindungen Caprylsäure (25) und ein Aldehyd  $C_{10}H_{14}O_2$  (wahrscheinlich ein Keton-aldehyd) isoliert. Außerdem enthielt das Gemisch noch ungesättigte Alkohole.



Von den Terpen-Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen im Ring wurde nur  $\alpha$ -Phellandren (26) oxydiert. Es entstanden Cuminaldehyd, ungesättigte Alkohole ( $C_{10}H_{16}O$ ) und etwas Cymol.

Das Verhalten des Sabinens, Camphens und Fenchens unserem Oxydationsgemisch gegenüber ist ähnlich dem in der Literatur beschriebenen Verhalten anderer Terpen-Kohlenwasserstoffe mit semicyclischer Lage der Doppelbindung bei der Autoxydation. Nach Wallach<sup>7)</sup> ergibt  $\beta$ -Phellandren (27) beim Schütteln mit Luft  $\Delta^2$ -Isopropyl-cyclohexanon, während  $\beta$ -Terpinen<sup>8)</sup> (28) in Cuminaldehyd übergeht. Beim Camphen und Fenchon erhält man die der Chromsäure-Oxydation entsprechenden Produkte auch durch Ozonisation<sup>9)</sup>.

Obige Versuche zeigen, daß es sich bei dem von Semmler am Cedren, Gurjunen und  $\alpha$ -Pinen und von Schroeter am Tetralin festgestellten Oxydationsverlauf um eine allgemeinere Eigenschaft der einer Doppelbindung im Ring benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe handelt. Die semicyclische Methen-Bindung weicht jedoch von diesem Verhalten ab, indem sie nicht den gleichen Einfluß auf die ihr benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppe hat, sondern selbst sehr reaktionsfähig ist.

### Beschreibung der Versuche.

Die Chromsäure (je 50 g) wurde unter guter Kühlung in der 4-fachen Menge Essigsäure-anhydrid gelöst und in die mit gleicher Menge Tetrachlorkohlenstoff verdünnte Substanz (ebenfalls je 50 g) unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser langsam eingetragen. Eine konzentriertere Lösung empfiehlt sich nicht, da die Oxydation dann zu stürmisch verläuft. Die Reaktionsdauer betrug ca. 2 Stdn. Aus dem olivgrünen Reaktionsprodukt wurden die Lösungsmittel Essigsäure-anhydrid und Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum weitgehend abdestilliert. Der Kolbenrückstand wurde in Wasser aufgenommen und mit Dampf abgeblasen. Bei niedrigem Siedepunkt des Ausgangsmaterials war diese Arbeitsweise nicht anwendbar. Das Reaktionsprodukt wurde in diesem Falle mit viel Wasser versetzt, dann ausgeäthert, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Dampf destilliert.

### Beispiele.

$\alpha$ -Pinen: Sdp. 155—156<sup>0</sup>,  $d^{20}$  0.860,  $\alpha_D + 38^0$ ; Reaktionsprodukt: 40 g,  $d^{20}$  0.910,  $\alpha_D + 58^0$ . Acetyl-Verseif.-Zahl 67. Davon unverändertes Pinen 20 g. Mit neutralem Sulfit wurden 2 g Verbenon abgeschieden. Schmp. des Semicarbazons 204—208<sup>0</sup>. Das gegen Sulfit indifferente Öl wurde verseift und die alkoholischen Anteile durch Veresterung mit Borsäure abgeschieden. 5 g Roh-Verbenol:  $d^{20}$  0.969,  $\alpha_D + 38^0$ .

Dipenten: Sdp. 177<sup>0</sup>,  $d^{20}$  0.845,  $\alpha_D + 0^0$ . Reaktionsprodukt: 40 g, davon 22 g Dipenten zurückgewonnen.  $d^{20}$  0.904, Acetyl-Verseif.-Zahl 71. Mit neutralem Sulfit wurden 2 g Carvon isoliert; Schmp. des Semicarbazons 155<sup>0</sup>. Carveol wurde über seinen schwer flüchtigen Borsäure-ester abgetrennt (4 g): Sdp. 223—227<sup>0</sup>,  $d^{20}$  0.953; Schmp. des Phenyl-urethans 94<sup>0</sup> (krystallisiert schwer).

Cyclohexen: Der Kohlenwasserstoff wurde durch Destillation von Cyclohexanol über Tonscherben bei 350—400<sup>0</sup> dargestellt<sup>10)</sup>; Sdp. 84—86<sup>0</sup>,

<sup>7)</sup> A. 343, 20 [1909].

<sup>8)</sup> A. 362, 291 [1908].

<sup>9)</sup> Semmler, B. 42, 248 [1909]; Roschier, C. 1919, I 726.

<sup>10)</sup> Eine eingehendere Veröffentlichung über diese Art der Dehydratation folgt.

$d^{20}$  0.805. Reaktionsprodukt roch nach Amylacetat. Nach dem Verseifen wurden über den Borsäure-ester ca. 3 g Cyclohexenol gewonnen; Sdp. 160–168°,  $d^{20}$  0.980, Schmp. des  $\alpha$ -Naphthyl-urethans 156–157°. Mit neutralem Sulfit konnte nur sehr wenig eines mit Semicarbazid reagierenden, gegen Permanganat ungesättigten Öles abgeschieden werden.

Tetralin: Sdp. 205–207°,  $d^{20}$  0.971; Reaktionsprodukt: 35 g, Sdp. 208–270°,  $d^{20}$  1.046, Acetyl-Verseif.-Zahl 60. Die bei 250–260° übergehenden Anteile reagieren sofort mit Semicarbazid unter Abscheidung eines festen Semicarbazons vom Schmp. 215°. Das hieraus regenerierte Tetralon zeigte: Sdp. 255–257°,  $d^{20}$  1.091.

Terpineol: Wurde zum Schutze der alkoholischen Gruppe in Form seines Acetates angewandt:  $d^{20}$  0.970,  $\alpha_D + 9^\circ$ , 99% Ester. Reaktionsprodukt (kein Wasserdampf-Destillat): 25 g,  $d^{20}$  1.045. Nach Verseifung des Öles wurden alle flüchtigen Anteile mit Dampf abgeblasen. Aus den Verseifungslaugen wurden mit Äther 5 g eines geruchlosen, sehr viscosen Öles abgetrennt, das nicht erstarren wollte; Sdp.<sub>20</sub> ca. 165°; gegen Permanganat stark ungesättigt. Die Verbrennung gab stimmende Werte auf die Formel  $C_{10}H_{18}O_2$ . Wahrscheinlich liegt ein ungesättigtes Glykol vor.

Sabinen: Sdp. 163–165°,  $d^{20}$  0.840,  $\alpha_D + 63^\circ$ . Reaktionsprodukt: 35 g, Sdp. 160–225°. Über 200° siedende Anteile 25 g,  $d^{20}$  0.925,  $\alpha_D + 6^\circ$ ; Acetyl-Verseif.-Zahl 97. Mit neutralem Sulfit wurde 1 g nach Cuminaldehyd riechendes Öl abgeschieden, dessen Semicarbazon in Nadeln krystallisierte. Der Schmp. 183° des Semicarbazons deutet auf Isopropyl-cyclohexenon-Semicarbazon<sup>11)</sup>. Das gegen neutrales Sulfit indifferente Öl reagierte noch mit Bisulfit. Aus der festen Bisulfit-Verbindung wurden 3 g Öl regeneriert, das seinen Eigenschaften nach hauptsächlich Cuminaldehyd war. Das Semicarbazon bildete atlasglänzende Blättchen und schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 210°. Daneben konnte noch ein bei ca. 180° schmelzendes Semicarbazon erhalten werden, das in methylalkoholischer Lösung eine schwache Plusdrehung aufwies und mit Isopropyl-cyclohexenon-Semicarbazon keine Schmelzpunkts-Depression gab.

Das gegen Bisulfit indifferente Öl zeigte nach Reinigung mit konz. Schwefelsäure und Destillation über Natrium die Konstanten des Cymols: Sdp. 175°,  $d^{20}$  0.856,  $\alpha_D + 0^\circ$ .

Camphen: Schmp. 50°, Sdp. 160–161°,  $\alpha_D + 0^\circ$ . Reaktionsprodukt: 35 g. Nach Abtrennung von 25 g unverändertem Camphen zeigte das restliche Öl:  $d^{20}$  0.994, Sdp.<sub>20</sub> 90–160°. Es wurde durch Destillation in 3 Fraktionen zerlegt: 1. Sdp. 90–100°, 2. 100–115°, 3. 115–160°. Die bei 90–100° (20 mm) übergehenden Anteile waren ein gelbliches Öl mit sehr angenehmem, schwach campher-artigem Geruch. Das Öl bildete leicht ein festes Semicarbazon; Schmp. nach dem Umkrystallisieren 218–220°. Aus dem Semicarbazon wurde ein gegen Permanganat-Lösung beständiges Öl regeneriert, das bald erstarrte und bei 30° wieder schmolz (1 g). Diese Eigenschaften stimmen auf Camphenilon. Die höher siedenden Anteile des Oxydationsproduktes (Fraktion 3) erstarrten bereits im Kühlrohr. Nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol wurden weiße Nadeln erhalten, die bei 70–72° schmolzen (3 g), Sdp.<sub>20</sub> 158°. Das Produkt wurde als Camphe-

<sup>11)</sup> vergl. Wallach, A. 343, 28 [1905].

nilsäure identifiziert. Die Analysen der freien Säure wie ihres Silbersalzes stimmten auf die Formel  $C_{10}H_{16}O_2$ . Das Calciumsalz war in heißem Wasser weniger löslich als in kaltem<sup>12)</sup>. Fraktion 2 wurde mit Soda-Lösung von vorhandener Säure befreit. Es blieb nur wenig eines gelben, intensiv riechenden Öles zurück, das ammoniakalische Silberlösung schnell reduzierte (Camphenilaldehyd).

Fenchen: Aus optisch aktivem Fenchylalkohol über das Chlorid hergestellt: Sdp. 159—162°,  $d^{20}$  0.865,  $\alpha_D - 4.4^\circ$ . Reaktionsprodukt: 33 g; hiervon 20 g unverändertes Fenchen. Dem restlichen, gelben, sehr dickflüssigen Öl wurden mit Soda-Lösung die sauren Anteile entzogen. Ausbeute 3 g einer Säure  $C_{10}H_{16}O_2$  (Fenchenilansäure), die ein schön krystallisierendes Calciumsalz bildete, das in heißem Wasser schwerer löslich war als in kaltem. Die aus dem Calciumsalz regenerierte Säure erstarrte nur teilweise (Schmp. ca. 70°) und war vollkommen gesättigt gegen wäßrige Permanganat-Lösung. Das von der Fenchenilansäure befreite Öl wurde im Vakuum destilliert: 1. Sdp. 90—105°, 2. 105—115°. Fraktion 1 gab nach längerem Stehen mit Semicarbazid-Mischung ein festes Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren bei 206° schmolz (Fenchocamphoron-Semicarbazon). Fraktion 2 reduzierte stark ammoniakalische Silber-Lösung. Es entstand Fenchenilansäure, die nur aus dem ihr zugehörigen Aldehyd hervorgegangen sein kann.

$\beta$ -Pinen (Nopinene)<sup>13)</sup>: Sdp. 163—165°,  $d^{20}$  0.869,  $\alpha_D - 17.8^\circ$ . Von dem mit Wasserdampf destillierten Reaktionsprodukt (35 g) wurden 15 g als unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Mit neutralem Sulfit wurden aus dem restlichen Öl 1.5 g verbenon-artig riechendes Keton erhalten:  $d^{20}$  0.975,  $\alpha_D - 40^\circ$ ; Schmp. des Semicarbazons 190° (unscharf). Dem gegen neutrales Sulfit indifferenten Öl ließ sich mit Bisulfit noch ca. 1 g dickflüssiges, nach Cuminol riechendes Öl entziehen:  $d^{20}$  1.009,  $\alpha_D + 20^\circ$ . Das Öl wurde an der Luft bald sauer, reduzierte stark ammoniakalische Silber-Lösung und war gegen wäßrige Permanganat-Lösung ziemlich beständig. Es bildete jedoch kein festes Semicarbazon. Aus den mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteilen wurde eine gesättigte Monocarbonsäure abgeschieden, deren Analyse wie die ihres Silbersalzes auf die Formel  $C_{10}H_{16}O_2$  stimmte. Den mit Bisulfit nicht in Reaktion getretenen Anteilen des Oxydationsproduktes ( $d^{20}$  0.922,  $\alpha_D - 22.9^\circ$ , Acetyl-Verseif.-Zahl 100.8) wurden die Alkohole durch Veresterung mit Borsäure entzogen. Dickflüssiges, gegen Permanganat ungesättigtes Öl der Bruttoformel  $C_{10}H_{16}O$ .

$\alpha$ -Octylen: Der Kohlenwasserstoff wurde durch mehrmaliges Überleiten von *n*-prim.-Octylalkohol über Tonscherben bei 450—500° dargestellt: Sdp. 122—124°,  $d^{20}$  0.832. Das Reaktionsprodukt (42 g): Sdp. 120—230°,  $d^{20}$  0.832, Acetyl-Verseif.-Zahl 159, wurde mit Bisulfit-Lösung ausgeschüttelt und 2 g eines gelben, intensiv riechenden Öles abgeschieden:  $d^{20}$  0.919. Reduziert stark ammoniakalische Silber-Lösung. Mit Semicarbazid-acetat bildete sich sofort eine feste Verbindung, die in Methylalkohol äußerst schwer löslich war und erst bei 225° schmolz. Der Aldehyd hatte die Formel  $C_8H_{14}O_2$ ,<sup>†</sup> und die Analyse des Semicarbazones stimmte auf eine Verbindung  $C_8H_{14}(:N.NH.CO.NH_2)_2$ . Das gegen Bisulfit indifferente Öl ( $d^{20}$  0.830, Verseif.-Zahl 168) wurde verseift und aus dem Verseifungsprodukt die alkoholischen Anteile durch Veresterung mit Borsäure abgeschieden:  $d^{20}$  0.860, Sdp. 180—190°.

<sup>12)</sup> vergl. P. Lipp, A. 382, 265 [1911].

<sup>13)</sup> Von Fa. Schimmel & Co.

gegen Permanganat und Brom ungesättigt. Die Analyse gab auf  $C_9H_{16}O$  stimmende Werte.

Aus den mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteilen wurde eine mit *n*-Caprylsäure identische Säure isoliert.

$\alpha$ -Phellandren: Sdp. 175–176,  $d^{20}$  0.844,  $\alpha_D - 84^\circ$ . 35 g Reaktionsprodukt: Sdp. 175–240°,  $d^{20}$  0.900,  $\alpha_D - 15.1^\circ$ , Acetyl-Verseif.-Zahl 107. Mit Bisulfit wurden ca. 1 g Cuminaldehyd abgeschieden; Schmp. des Semicarbazons 204°. Das gegen Bisulfit-Lauge indifferente Öl wurde im Vakuum destilliert und 20 g Phellandren zurückgewonnen. Die höher siedenden Anteile enthielten gegen Permanganat ungesättigte Alkohole von der Bruttoformel  $C_{10}H_{16}O$ . Nach Abbau des gesamten Oxydationsproduktes mit Kaliumpermanganat in der Kälte blieb etwas Cymol zurück.

#### 74. Max Lüdtke: Zur Kenntnis der pflanzlichen Zellmembran (II. Mittel.)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hess.]

(Eingegangen am 14. Januar 1928.)

Die Frage, ob die Cellulose in der Zellmembran mit ihren Begleitern chemisch verbunden ist oder nicht, ist seit langer Zeit lebhaft erörtert worden, ohne bisher eine befriedigende Lösung gefunden zu haben.

A. Payen, der Entdecker der Cellulose, nahm an, daß die Cellulose von der „Holzsubstanz“ umhüllt (inkrustiert) werde. Er sah in dem Vorgang der Abscheidung dieser Substanzen (Inkrusten) auf die Cellulose-Partikel die Ursache der Verholzung<sup>2)</sup>. Für diese oder eine ähnliche Auffassung über den Aufbau der Zellmembran haben sich später zahlreiche andere Forscher ausgesprochen<sup>3)</sup>. Dem steht die Annahme gegenüber, daß Cellulose und Nicht-Cellulose-Stoffe in der Zellwand chemisch, etwa ester-<sup>4)</sup>, äther-<sup>5)</sup> oder acetal-artig<sup>6)</sup>, vereinigt seien. Auch diese Vorstellung hat zahlreiche Anhänger gefunden.

<sup>1)</sup> siehe A. 456, 201 [1927].

<sup>2)</sup> A. Payen, Compt. rend. Acad. Sciences 7, 1052 [1838], 8, 52 [1839].

<sup>3)</sup> P. F. H. Fromberg, Journ. prakt. Chem. [1] 32, 198 [1844]; E. H. v. Baumhauer, Journ. prakt. Chem. [1] 32, 210 [1844]; Rob. Sachsse, Chem. u. Physiol. d. Farbstoffe, Kohlenhydrate u. Proteinsubstanzen, Leipzig 1877, S. 144; F. Schulze, C. 1857, 321; W. Kabsch, Jahrb. wiss. Bot. 3, 392 [1863]; J. König, B. 39, 3564 [1906]; Chem.-Ztg. 36, 1101 [1912]; B. Lehne, W. Schepmann, Ztschr. angew. Chem. 38, 93 [1925].

<sup>4)</sup> J. Erdmann, Ann. Suppl. 5, 223 [1867]; C. F. Cross und E. J. Bevan, Journ. chem. Soc. London 55, 199 [1889]; B. 26, 2520 [1893]; H. Schellenberg, Jahrb. wiss. Bot. 29, 248 [1896]; K. Fromherz, Ztschr. physiol. Chem. 50, 209 [1906]; R. Sucharipa, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 145 [1924]; E. Schmidt, W. Haag, L. Sperling, K. Meinel und E. Zintl, B. 58, 1394 [1925], 60, 503 [1927]; A. E. Cashmore, Journ. chem. Soc. London 1927, 720; C. Hoffmeister, B. 60, 2062 [1927].

<sup>5)</sup> F. Hoppe-Seiler, Ztschr. physiol. Chem. 13, 84 [1889]; Th. Selivanow, Bot. Ztbl. 45, 279 [1891]; F. Czapek, Ztschr. physiol. Chem. 27, 164 [1899]; V. Grafe, Monatsh. Chem. 25, 987 [1904].

<sup>6)</sup> P. Klason, B. 53, 1873 [1920], 56, 307 [1925]; M. M. Mehta, Biochem. Journ. 19, 958 [1925]; B. Holmberg und St. Runius, C. 1926, I 136.