

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.

Beide Annahmen lassen sich begründen. Payens Inkrustations-Theorie wird durch anatomische und physiologische Untersuchungen gestützt. Man kann in der Zellwand mehrere Lamellen feststellen, die sich gegen chemische Reagenzien verschieden verhalten, was für eine räumlich getrennte Ablagerung chemisch verschiedener Substanzen spricht. In gleicher Weise ist die Beobachtung zu deuten, daß bei Keimungsversuchen die verdickten Wandungen des Nährgewebes schichtenweise angegriffen werden.

Die Annahme chemischer Bindungen zwischen Cellulose und ihren Begleitern erscheint demgegenüber mit der bekannten Beobachtung in Übereinstimmung, daß bei rohem Pflanzenmaterial typische Cellulose-Reaktionen ausbleiben und erst nach chemischer Behandlung auftreten. Außerdem könnte die unvollkommene Herauslösung der Cellulose aus den Geweben durch Kupferoxyd-Ammoniak und andere Reagenzien für ihre chemische Bindung darin sprechen.

Für eine eingehendere Prüfung der Frage sind die morphologischen Verhältnisse der Pflanzengewebe mehr zu berücksichtigen als dies bisher, namentlich von chemischer Seite, geschehen ist. Wie die Pflanzen-Anatomie seit langem festgestellt hat, ist das Zellplasma schalen-artig von mehreren Lamellen umgeben. Bei Zellen mit verdickter Membran unterscheidet man gewöhnlich deren drei: Innen- oder Tertiärlamelle, Sekundärlamelle und Primärlamelle. Eine vierte, Mittellamelle genannt, bildet die Scheidewand zwischen zwei Zellelementen<sup>7)</sup>. Die Substanz der Mittellamelle besteht bei höheren Pflanzen fast immer aus Pektin und Lignin. Sie wird bei den verschiedenen Aufschluß-Verfahren mehr oder weniger vollständig gelöst. Dabei zerfällt das Gewebe in die einzelnen Zellen, deren Wandung zum größten Teil aus Kohlenhydraten, insbesondere aus Cellulose, besteht. Diese Kohlenhydrate liegen nicht immer offen zutage, sondern werden, wie z. B. bei Bast- und Holzfasern, sowie bei Pflanzenhaaren von einer Haut (Cuticula)<sup>8)</sup> umgeben.

Zur Prüfung dieser Verhältnisse an verholzten Fasern erwies sich *Bambus* als geeignet. Ohne auf Einzelheiten näher einzugehen, deren Bekanntgabe a. a. O. erfolgen soll, sei hervorgehoben, daß nach der Behandlung des *Bambus* mit Chlordioxyd-Natriumsulfit Fasern erhalten werden, die, in Schnitten quer und halbquer zur Faserachse zur Quellung in Natronlauge bzw. Kupferoxyd-Ammoniak gebracht, eine Schichtung ihrer Membran erkennen lassen. Die Schichten verschieben sich dabei teleskopartig in Richtung der Faserachse. Durch weitere Behandlung mit Kupferoxyd-Ammoniak und Säuren ließ sich aus den Fasern eine Haut abtrennen, deren Substanz nach den Farbreaktionen und anderen chemischen Eigenschaften kein eigentliches Kohlenhydrat sein kann. Sie trennt die Schichten der *Bambus*-Membran, die wahrscheinlich im wesentlichen aus Cellulose bestehen, voneinander und begünstigt

<sup>7)</sup> Manche Autoren unterscheiden nur drei Lamellen; bei ihnen ist die Primärlamelle mit der Mittellamelle identisch. Neuerdings wird auch von primären, sekundären und tertiären Verdickungsschichten gesprochen, die ihrerseits aus Lamellen zusammengesetzt sind; vergl. z. B. Strasburger, Noll, Schenk und Schimper, *Lehrb. d. Botanik*, Jena 1923, 16. Aufl.

<sup>8)</sup> Da man unter Cuticula einen Teil der Epidermis versteht, so kommt die Bezeichnung eigentlich nur Pflanzenhaaren zu, während die in Frage stehende Haut bei Holz- und Bastfasern als eine Lamelle anzusprechen ist.

bei den beobachteten Quellungs-Erscheinungen ihre Verschiebung gegeneinander.

Diese Feststellungen lassen erkennen, daß in Fasern die Cellulose bzw. sich analog verhaltende Kohlenhydrate der Einwirkung von Jod-Reagenzien und Kupferoxyd-Ammoniak nicht zugänglich sein können, solange die allseitige Umhüllung durch andere Substanzen besteht. Erst nach Zerstörung dieser, oder nur dann, wenn die Möglichkeit zur Diffusion besteht, können die Kohlenhydrate im Faserverband auf die genannten Reagenzien ansprechen.

Anatomische Gründe machen es also notwendig, chemische Bindung zwischen Lignin bzw. Pektin und den Kohlenhydraten der Zellwand überall dort auszuschließen, wo diese Substanzen durch eine Lamelle räumlich voneinander getrennt sind. Man muß daher auch der Ansicht einer Adsorption von Lignin an die Cellulose-Faser widersprechen, die von kolloidchemischer Seite geäußert worden ist<sup>9)</sup>.

Treffen die angegebenen Gründe für das Versagen von Cellulose-Reaktionen in rohen Fasern zu, so sollten sie nach mechanischer Behandlung, d. h. durch Zerreißen der Umhüllungen, eintreten. Es wurden zu diesem Zweck 15 verschiedene Proben von Laub- und Nadelhölzern, sowie Gramineen-Halmen in der Kugelmühle zermahlen. Die vorher gar nicht oder kaum andeutungsweise auftretende typische Cellulose-Reaktion mit Chlorzink-Jod (Violett-färbung) war tatsächlich einwandfrei festzustellen. Danach ist die oft zugunsten der Annahme einer chemischen Bindung der Cellulose angeführte Begründung, daß rohe Fasern keine Cellulose-Reaktionen zeigen, nicht mehr aufrecht zu halten.

Das Ausbleiben der Farbreaktion auf Cellulose bei rohem Pflanzenmaterial bedarf einer mit diesen Beobachtungen in Einklang stehenden Einschränkung. Die Reaktion ist nämlich nur auf Spaltflächen ausgesprochen negativ. An Schnitt- und Bruchflächen dagegen, wie überhaupt bei jeder Verletzung der Kohlenhydrat-Lamellen kann man Andeutungen der Reaktion erkennen. So bedient man sich dieser Reaktion zur Erkennung von Holzschliff<sup>10)</sup>. W. Robinson<sup>11)</sup> hat an Holzstücken durch Druck Knickstellen erzeugt, die er durch Chlorzink-Jod unter Violett-färbung sichtbar machen konnte, während die unverletzten Stellen gelb blieben. Die Mittellamelle ist also von den Kohlenhydrat-Lamellen mechanisch getrennt worden.

Die beschriebenen Erscheinungen lassen erkennen, daß eine innigere Verwachsung selbst auch an den Grenzflächen nicht besteht<sup>12)</sup>.

Die oben erwähnte Ausbildung von Spaltflächen, auf denen die Cellulose-Reaktion ausbleibt, spricht dafür, daß die Mittellamelle aus mindestens zwei Schichten besteht. Wäre die Mittellamelle homogen, so sollten beim Spalten Bruchstellen entstehen, an denen Cellulose wenigstens stellenweise zutage

<sup>9)</sup> H. Wislicenus, Tharandter Forstl. Jahrb. **60**, 335 [1909]; Koll.-Ztschr. **6**, 17, 87 [1910], **27**, 209 [1920].

<sup>10)</sup> s. z. B. W. Herzberg, Papierprüfung, Berlin 1921, S. 80ff.

<sup>11)</sup> W. Robinson, Transact. Roy. Soc. (B) **210**, 49 [1920].

<sup>12)</sup> Man wird daher die alten Angaben der botanischen Literatur, nach denen Lignin auch in der Sekundärlamelle abgelagert sein soll, vorsichtig bewerten müssen, um so mehr, als es sich nur um Einzelfälle handelt, die überdies auf Farbreaktionen gestützt sind, die an sich sehr unsicher sind.

tritt. Die Ansicht, daß die Mittellamelle geschichtet sei, ist auf Grund anderer Befunde bereits früher ausgesprochen worden<sup>13)</sup>. Dies dürfte auch für die Lignin- und Pektin-Forschung zu beachten sein, da es sich gezeigt hat, daß Schichtung oft mit Substanz-Verschiedenheit zusammenfällt.

Zur Ergänzung der angeführten Versuche wurde noch festgestellt, daß Substitutionsprodukte der Cellulose, wie Triacetyl-cellulose und minder acetylierte Ester, ferner Nitrate, dann das Triäthylat und Trimethylat, sowie das Xanthogenat keine Anfärbung mit Jod-Reagenzien zeigen.

Der Verholungsgrad wird oft mit Hilfe von Farbreaktionen festgestellt, denen, wie bekannt, keine Eindeutigkeit zukommt. Es kann daher nicht überraschen, daß Verholung bei Pflanzenteilen gefunden wurde, die mit Holz nichts mehr zu tun haben. Der Begriff der Verholung läßt sich heute in Anbetracht unserer geringen Kenntnis über die Substanzen, die für diesen Vorgang bzw. seinen Endzustand maßgebend sind, noch nicht klar fassen<sup>14)</sup>. Nach den beschriebenen Versuchen ist für das Wesen der Verholung Durchdringung von Cellulose-Schichten mit Lignin, sowie chemische Bindung zwischen Cellulose und Lignin auszuschließen. Verholung beruht vielmehr, neben anderen Veränderungen im Gewebe und Zellenaufbau, auf der Ausbildung der Mittellamelle im besonderen in der Anfüllung mit einem Substanzgemisch, das mit dem Namen Lignin belegt worden ist.

### Beschreibung der Versuche.

In Tabelle 1 ist das Verhalten verschiedener Pflanzenmaterialien gegenüber Chlorzink-Jod und Jod-Jodkalium-Schwefelsäure vor und nach dem Zermahlen zusammengestellt.

Wie man sieht, ist die Cellulose-Reaktion nach Zermahlen stets einwandfrei vorhanden, nur die beiden letzten Hölzer zeigen sie nicht. Bei Eichenholz wurde sie durch 3-maliges Auskochen des Holzmehles mit Wasser positiv. Bei Mahagoni versagte auch dieses Mittel; selbst Behandlung mit kalter 8-proz. Natronlauge führte zu keinem Ergebnis. Das unterschiedliche Verhalten ist nicht dadurch zu erklären, daß die Verhältnisse hier anders liegen, als oben ausgeführt wurde; es ist vielmehr auf die Begleitstoffe, die Gerbstoffe im Eichenholz<sup>15)</sup> und die Farbstoffe im Mahagoniholz, zurückzuführen. Diese können die Jodlösung entweder selbst verbrauchen oder infolge ihrer Vereinigung mit Cellulose deren Anfärbung verhindern. Daß Anfärbung die Jodreaktion in der Cellulose verhindern kann, ging daraus hervor, daß Baumwolle, sowie Leinen, die mit Safranin, Rhodamin, Bismarck-Braun und Diammin-Echtbraun gefärbt waren, keine oder kaum merkbare Violettfärbung mit Chlorzink-Jod zeigten.

Über die Entstehung der Farbstoffe in den Pflanzengeweben und über den Ort ihrer Ablagerung darin sind die Forscher verschiedener Ansicht. Während einige das Vorkommen in der lebenden Membran ablehnen, und dafür das Zellumen annehmen, sollen nach anderen die Farbstoffe in

<sup>13)</sup> J. v. Wiesner, Sitzungsber. Wiener Akad. **93**, 1. Abtlg., 17 [1886]; G. Krabbe, Jahrb. wiss. Bot. **18**, 365 [1887]; M. M. Mehta, Biochem. Journ. **19**, 979 [1925].

<sup>14)</sup> Zur Vermeidung von Mißverständnissen empfiehlt es sich, bei Erörterungen über Verholung anzugeben, ob es sich um den Endzustand, von dem auch oben die Rede ist, handelt, oder um den Entwicklungsvorgang; vergl. dazu z. B. K. Sanio, Jahrb. wiss. Bot. **9**, 50 [1873].

<sup>15)</sup> C. Sanio, Bot.-Ztg. **18**, 193 [1860].

Tabelle I. Farbreaktionen verschiedener Pflanzenmaterialien mit Chlorzink-Jod und Jod-Schwefelsäure.

	Vor dem Zermahlen		Nach dem Zermahlen	
	Chlorzink-Jod	Jod-Schwefelsäure	Chlorzink-Jod	Jod-Schwefelsäure
1. Bambusa (spec.?) . . . . .	nicht anfärbbar <sup>16)</sup>	nicht anfärbbar	violett gefärbt	blau gefärbt
2. Avena sativa (Hafer) . . . . .	„ „	„ „ <sup>17)</sup>	„	„
3. Secale cereale (Roggen) . . . . .	„ „ <sup>16)</sup>	„ „ <sup>17)</sup>	„	„ „ <sup>18)</sup>
4. Typha angustifolia (Schilfrohr) . . . . .	„	„ „ <sup>17)</sup>	„	„
5. Populus tremula (Aspe) . . . . .	höchstens schwach grau anfärbbar	„	„	„
6. Populus nigra (Pappel) . . . . .	nicht anfärbbar	„	„	„
7. Alnus glutinosa (Erle) . . . . .	„	„	„	„
8. Betula verrucosa (Birke) . . . . .	„	„	„	„
9. Picea excelsa (Fichte) . . . . .	„	zum Teil etwas gefärbt	„	„
10. Pinus silvestris (Kiefer) . . . . .	„ „ <sup>19)</sup>	nicht anfärbbar	„	„
11. Pirus malus (Apfelbaum) . . . . .	„	„	„	„
12. Pirus aucuparia (Eberesche) . . . . .	„ „ <sup>20)</sup>	„	„	„
13. Fagus silvatica (Buche) . . . . .	„	„	„	„
14. Quercus pedunculata . . . . . (Eiche)	„	„	grau bezw. braun gefärbt	ungefärbt
15. Svietenia mahagoni . . . . . (Mahagoni)	„	„	rot bezw. gelb gefärbt	rot bezw. gelb gefärbt

der Membran, und zwar in der Lignin-Lamelle, abgelagert sein<sup>21)</sup>. Daraus würde hervorgehen, daß die Cellulose erst post mortem gefärbt worden ist. Die Frage, ob gefärbte Cellulose im lebenden Pflanzen-Organismus vorkommt, scheint hiernach noch offen zu sein.

Der braune Farbstoff des Mahagoniholzes läßt sich mit Alkali nur zum Teil ausziehen. Aus diesen Lösungen wird er durch Methylalkohol als rotbraunes Pulver ausgeflockt. Auf Zusatz von Säure schlägt die Farbe des alkalischen Auszugs nach gelb um.

<sup>16)</sup> Häutchen im Internodien-Hohlraum färbt sich schwach.

<sup>17)</sup> An Bruchstellen Färbung.

<sup>18)</sup> Auch ohne Schwefelsäure schon Dunkelfärbung.

<sup>19)</sup> Nur die harten Stellen der Jahresringe (Spätholz) ganz schwach gefärbt. Färbung verschwand nach verhältnismäßig kurzer Zeit.

<sup>20)</sup> Nach längerer Einwirkung stellenweise schwach grau.

<sup>21)</sup> vergl. C. v. Nägeli und S. Schwendener, Das Mikroskop, Leipzig 1877, 2. Aufl., S. 501—503; M. Möbius, Die Farbstoffe der Pflanzen, Berlin 1927, in K. Linsbauer, Handb. d. Pflanzen-Anatomie, 1. Abt., 1. Tl.; L. Tschirch, Handb. d. Pharmakognosie, 2. Abt., 3. Bd., Leipzig 1925; W. Gurnik, Beitr. zur Kenntn. d. Kernholz-Bildung, Dissertat., Bern 1915.

Tabelle 2. Farbreaktionen von Cellulose-Derivaten mit Chlorzink-Jod und Jod-Jodkalium-Schwefelsäure.

	Chlorzink-Jod nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Einwirkung	Jod-Schwefelsäure
1. Diacetat (Cellit) .....	farblos bis gelb	nach 12 Stdn. infolge Hydrolyse blau
2. Triacetat .....	„	„
3. Dinitrat (Kollodiumwolle) ...	„	im Verlauf von 3—4 Tagen schwach rosa
4. Trinitrat .....	„	„
5. Diäthyl-cellulose <sup>22)</sup> .....	gelb	braun
6. Triäthyl-cellulose <sup>23)</sup> .....	ungefärbt	„
7. Dimethyl cellulose .....	gelbbraun	„
8. Trimethyl cellulose .....	„	„
9. Cellulose, nach Quellung mit Alkali und Schwefelkohlen- stoff (Xanthogenat) .....	gelb	„

Auch nach Einwirkung von Chlorzink-Jod bis zu 24 Stdn. war Violett- oder Blaufärbung nicht wahrnehmbar. Entacetylierte und denitrierte Fasern färben sich mit Chlorzink-Jod wieder violett.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft spreche ich für die mir gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus.

### 75. H. Hock und H. Stuhlmann: Über eine Reaktion zwischen Aceton und Ammoniak.

Vorläufige Mitteilung; aus d. Institut für Kohle-Chemie an d. Bergakademie Clausthal.]  
(Eingegangen am 27. Januar 1928.)

Die Einwirkung von Ammoniak auf Aceton ist oft untersucht worden, zumeist zum Zwecke der Darstellung von Diacetonamin, Triacetonamin usw.<sup>1)</sup>.

Einen offenbar komplizierter zusammengesetzten Körper vom Schmp. 45<sup>0</sup> erhielten Patterson und Millan<sup>2)</sup>, als sie wochenlang Ammoniak in Winterkälte auf Aceton einwirken ließen. Die einfachste Verbindung dieser Art, d. h. eine etwa dem sich bekanntlich recht leicht bildenden Aldehyd-Ammoniak analog zusammengesetzte Aceton-Verbindung, war bisher nicht bekannt. Bei entsprechend tieferen Temperaturen, die offenbar bisher für diesen Zweck noch nicht herangezogen worden waren, gelang es nunmehr, einen sehr gut kristallisierenden Körper zu isolieren, der auf 1 Mol. Aceton 1 Mol. Ammoniak enthält.

<sup>22)</sup> Ein technisches Präparat, dessen Äthylgehalt zwischen 2 und 3 Äthoxylgruppen je  $C_6H_{10}O_5$  lag.

<sup>23)</sup> Präparat, das in der Abhandlung von K. Heß und A. Müller, A. 455, 212 [1927], beschrieben ist.

<sup>1)</sup> vergl. dazu Heintz, A. 174, 154, 166, 178, 305, 183, 276, 189, 214, 203, 336.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 119, 269.