

273. R. S. Hilpert: Über die Zusammensetzung der pflanzlichen Zellwand (I. Mitteil.) (Nach Versuchen von W. Rossée und R. Wagner).

[Aus d. Institut f. Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 22. Mai 1936.)

Nach der heute allgemein angenommenen Anschauung besteht die Zellwand der Pflanze im wesentlichen aus 3 Teilen: der Cellulose, den Hemicellulosen und dem Lignin. Die Cellulose ist der Grundbestandteil, der charakterisiert ist durch seine Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien, verdünnte Säuren und Oxydationsmittel. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ und ist ausschließlich aus Glucose-Resten aufgebaut. Die Hemicellulosen haben die gleiche elementare Zusammensetzung, soweit sie aus Hexosen bestehen. Zu den Hemicellulosen werden auch die Pentosane gerechnet, die aus den Pentosen durch Abspaltung von Wasser gebildet werden. Der wesentliche Unterschied zwischen Cellulosen und Hemicellulosen besteht darin, daß die letzteren durch warme verdünnte Säuren und teilweise auch durch Alkalien gelöst werden.

Das Lignin ist die Substanz, welche bei Behandlung von Pflanzenteilen mit konzentrierten Säuren zurückbleibt. Sie wird daher als Bestandteil betrachtet, der nicht zu den Kohlehydraten gehört. Der hohe Kohlenstoff-Gehalt des Lignins, 62—66%, und seine Anwesenheit in Mengen bis zu 30% erklären die Elementarzusammensetzung der Hölzer, die durchweg einen Kohlenstoff-Gehalt von 49—50% besitzen gegenüber 44.5% in der Cellulose. Da durch Behandeln der Hölzer mit Bisulfiten oder Natronlauge in der Hitze Cellulosefasern entstehen, betrachtet man diese beiden Agenzien als Lösungsmittel für Lignine und Hemicellulosen.

Nach botanischer Auffassung ist Lignin-Gehalt gleichbedeutend mit Verholzung. Die Farbreaktion auf Lignin ist daher auch gleichzeitig das Kennzeichen für die Verholzung. Nach botanischer Auffassung entsteht bei der Bildung der Zellwand zuerst die Cellulose, zu der später das Lignin hinzutritt. In ähnlicher Weise faßt auch Wislicenus¹⁾ die Entstehung des Lignins auf, indem die im Cambialsaft vorhandenen empfindlichen Zucker, besonders die Fructose, auf der Cellulosefaser erst adsorbiert, dann umgeändert und oxydiert werden, bis schließlich das Lignin gebildet wird.

Wir haben nun versucht, diese Frage von einer anderen Seite aus experimentell zu prüfen. Wenn zuerst nur Cellulose entsteht, so muß sie in den ersten Stadien der pflanzlichen Entwicklung in relativ reiner Form vorhanden sein, wie das auch der oben erwähnten botanischen Auffassung entspricht. Wir haben als Untersuchungsmaterial zwei primäre Triebe gewählt, nämlich zunächst den Spargel, bevor er an die Erdoberfläche gelangt ist, und die Keime der Gerste, wie sie bei der Malzherstellung abfallen. Beide haben den Vorteil, daß sie in größeren Mengen leicht zugänglich sind.

Gegenstand der vorliegenden Untersuchung ist die Zellwand der Pflanze, wobei zunächst nichts darüber gesagt werden kann, ob diese Zellwand aus einer Reihe verschieden zusammengesetzter Lamellen oder aus annähernd gleichen Teilen besteht. Die Behandlung mit Natronlauge und zum Teil auch mit Säuren führt sofort zur chemischen Umsetzung; sie kann daher nur zur Feststellung der Reaktionsfähigkeit und nicht zur Reinigung dienen.

¹⁾ Cellulosechem. 14, 149 ff. [1933].

Dasselbe gilt für Oxydationsmittel, die sehr häufig benutzt werden, um das Untersuchungsmaterial zu bleichen. Wir haben nur erschöpfend mit kochendem Wasser extrahiert, um die löslichen Stoffwechselprodukte und die Pektine zu entfernen, und dann mit Benzol/Alkohol, um die Lipide zu lösen.

Tabelle 1.
Spargelfaser und Gerstenkeimlinge.

in %	C	H	OCH ₃	scheinbar. Lignin	N
Spargel:					
innere Faser	49.0	6.7	1.5	17	3.6
	46.5	6.4			
Schale	48.7	6.7	3.1		3.6
gek. mit 20% NaOH	46.1	6.7			0.3
gek. mit Na ₂ SO ₃	47.8	6.6			
gek. mit Ca(HSO ₃) ₂	50.2	6.8	1.4		1.7
Gerstenkeimling					
	49.5	6.3	1.2	19.3	4.8
gek. mit NaOH	45.9	6.5			0.2
gek. mit Na ₂ SO ₃	46.9	7.0			
gek. mit Ca(HSO ₃) ₂	52.2	6.1			3.1
Roggenstroh					
gek. mit 14% NaOH	45.0	6.3			
gek. mit 14% Na ₂ SO ₃ ...	44.65	6.2			
C ₆ H ₁₀ O ₅	44.45	6.2			
2(C ₆ H ₁₀ O ₅ — H ₂ O)	47.1	5.9			

Die Zusammensetzung der untersuchten Pflanzenteile ist in Tabelle I enthalten. Die des Spargels schwankt je nach der Stelle, von der die Probe entnommen ist. In allen Fällen liegt aber der Kohlenstoff-Gehalt bei weitem höher als der der Cellulose. Auffällig hoch und auch für die Botaniker sicherlich überraschend ist die Lignin-Zahl, bei deren Zustandekommen auch die stickstoffhaltigen Bestandteile beitragen. Wir können hier mit Sicherheit annehmen, daß es sich nicht um einen Bestandteil, sondern um ein Reaktionsprodukt handelt, das erst im Glas durch die Einwirkung der 72-proz. Schwefelsäure entsteht, die wir meist benutzt haben²⁾.

Eine weitere Kennzeichnung dieser Wand-Substanzen war uns durch ihr Verhalten gegen Natronlauge und sek. Natriumsulfit möglich. Während Stroh, wie aus den in Tabelle 1 aufgeführten Vergleichszahlen hervorgeht, durch Kochung mit Natronlauge und Sulfit bei 150° fast bis auf die Zusammensetzung der Cellulose abgebaut wird, bleibt ein Teil der Spargelfaser bei einer wasserärmeren Stufe stehen, die nahezu der Zusammensetzung eines Cellulose-anhydrides entspricht. Der verhältnismäßig hohe Wasserstoff-Gehalt bleibt bei den Umsetzungen erhalten. Bei diesem Versuch ist mit 20% NaOH, bezogen auf die angewandte Substanz, gearbeitet worden, eine Menge, die weit über die zum Aufschluß des Strohes notwendige hinausgeht.

²⁾ Ob der Stickstoff auf die Anwesenheit von Protein oder auf Aminosucker zurückzuführen ist, können wir vorläufig nicht sagen. Die Schwierigkeit besteht hier wie bei allen stickstoffhaltigen Pflanzenteilen darin, daß es vorläufig keine Methode gibt, um die bei Eiweißkörpern angewandte Totalhydrolyse durch Säuren ohne gleichzeitige Verharzung der Zucker durchzuführen.

Auch bei den Gerstenkeimlingen ist das Reaktionsprodukt kohlenstoffreicher als Cellulose. Da gleichzeitig die stickstoffhaltigen Substanzen herausgelöst werden, können sie die Gesamt-Zusammensetzung nicht mehr entstellen.

Ebenso charakteristisch ist das Verhalten beider Untersuchungsmaterialien gegen Bisulfit, das bei Fichtenholz als typisches Aufschlußmittel zur Darstellung der Cellulose benutzt wird. Spargel und Gerstenkeimlinge gehen hier durchaus nicht in Cellulose über, sondern sie hinterlassen mit etwa 30% Ausbeute Substanzen, die noch kohlenstoffhaltiger sind als die Ausgangsmaterialien. In beiden Fällen besteht die Zellwand aus Substanzen, deren chemische Eigenschaften ganz andere sind, als sie in späteren Wachstumsstadien der Pflanze gefunden werden. Es handelt sich hier nicht um Einzelfälle, denn wir haben das gleiche Verhalten beim Blumenkohl und bei der Raffia-Palme festgestellt. Bei systematischer Durchprüfung wird man noch andere Fälle finden. Es ist also nicht möglich, den Aufbau des Pflanzenkörpers schematisch unter Zugrundelegung der oben genannten 3 Konstituenten zu betrachten. Er ist sicherlich bei weitem komplizierter. Die Feststellung, daß bereits in den Anfangsstadien die Wasserabspaltung über die Stufe der Cellulose hinausgeht, schließt die Annahme aus, daß als primärer Bestandteil nur Cellulose auftritt, zwischen deren Fasern später neue Substanzen, unter ihnen das Lignin, eingelagert werden.

Die Weiterentwicklung des Getreidekeimlings haben wir an Hafer, Mais, Weizen und Roggen verfolgt und zwar von dem Augenblick an, in dem die Pflanze den Stengel bildet. Wir berichten hier zunächst über die Versuche mit Weizen, Hafer und Mais, da wir bei ihnen die Entwicklung über die ganze Vegetationsperiode verfolgen konnten. Es wurden wie vorher neben Kohlenstoff, Wasserstoff noch Methoxyl, Stickstoff und das scheinbare Lignin bestimmt.

Tabelle 2.
Hafer.

in %	20. VI.	2. VII.	17. VII.	26. VII.	15. VIII.	26. VIII.
Kohlenstoff	47.4	47.4	47.5	48.4	48.6	48.9
Wasserstoff	6.0	6.4	6.1	6.3	5.9	6.2
Methoxyl	1.8	2.3	3.7	4.1	4.4	4.5
Stickstoff	1.2	0.8	0.4	0.4	0.5	0.2
Asche	1.8	0.8	0.9	0.8	0.5	0.4
Lignin	13.8	16.2	21.7	22.6	22.9	23.9
Methoxyl im Lignin	10.8	11.0	14.1	14.2	14.5	15.9

Tabelle 3.
Weizen.

in %	8. VI.	2. VII.	17. VII.
Kohlenstoff	47.2	48.3	48.1
Wasserstoff	6.3	6.6	6.4
Methoxyl	2.9	3.3	3.9
Stickstoff	0.4	0.4	0.1
Asche	1.7	1.8	0.9
Lignin	19.6	23.6	25.0
Methoxyl im Lignin	11.1	12.8	13.8

Tabelle 4.

Mais.

in %	17. 7.	26. 7.	15. 8. vor Blüte in		26. 8.	11. 9.	reifer Mais	Ungar. Mais
Kohlenstoff ...	46.8	46.4	46.5	46.6	47.5	47.7	47.8	48.3
Wasserstoff ...	6.4	6.3	6.3	6.4	6.3	6.3	6.1	5.9
Methoxyl	1.8	1.9	2.3	2.3	2.8	2.8	2.4*) 3.1*)	4.4
Stickstoff	2.1	1.4	0.8	0.6	0.6	0.4	0.3	—
Asche	3.4	2.6	2.6	2.6	1.0	0.7	0.9	—
Lignin	12.1	13.2	16.5	16.6	17.1	17.9	19.1	—
Methoxyl im Lignin	5.5	8.5	9.1	9.2	9.7	10.4	12.2	—

*) 2.4 oberer Stengel; 3.1 unterer Stengel.

Der Kohlenstoff-Gehalt der Stengel ist in den ersten Phasen der Entwicklung niedriger als der des Gerstenkeimlings. Er nimmt im Verlauf des Reifevorgangs zu, bis der für Stroh charakteristische Wert erreicht wird. Während der ganzen Wachstumsperiode steigt die Lignin-Zahl, beim Hafer sogar von 14 auf 24%. Der Hauptanstieg erfolgte in dem Untersuchungsabschnitt zwischen 20. Juni und 17. Juli, ohne daß sich die Elementarzusammensetzung während dieser Zeit änderte. Wenn das Lignin wirklich ein kohlenstoffreicherer Bestandteil wäre, hätte sich seine Zunahme bei der Kohlenstoff-Bestimmung bemerkbar machen müssen. Die Veränderung erfolgt also wahrscheinlich derart, daß während dieser Periode neue Kohlehydrate auftreten, die mit Säuren größere Mengen an Reaktionsprodukten ergeben.

Die Methoxyl-Zahl steigt während der ganzen Wachstumsperiode annähernd regelmäßig an, was schon von Beckmann³⁾ beobachtet worden ist. Beckmann ging bei seiner Untersuchung davon aus, daß das Methoxyl an Lignin gebunden sei, so daß also der Methoxyl-Gehalt dieses Bestandteiles im Verlauf des Reifeprozesses zunähme. Betrachtet man das Lignin als Reaktionsprodukt von Kohlehydraten, so muß also auch das Methoxyl an Kohlehydrate gebunden sein, und zwar besonders an diejenigen, welche mit Säuren unlösliche Reaktionsprodukte geben. Ferner geht aus den oben erwähnten Versuchsergebnissen hervor, daß die Stufe der Wasserabspaltung, wie sie in der Cellulose vorliegt, auch im Stengel sofort überschritten wird. Daß wasserärmere Verbindungen im Stroh und Buchenholz vorhanden sind, ist schon früher von meinen Mitarbeitern und mir bei der Hydrolyse des Strohes und Buchenholzes festgestellt worden⁴⁾. Die weiteren Untersuchungen werden daher auf Grund einer neuen Arbeitshypothese erfolgen, die auf diese Tatsachen Rücksicht nimmt. Sie soll hier kurz skizziert werden.

Die Reaktionsfähigkeit der Zucker hängt ab von den freien Aldehyd- bzw. Ketogruppen und den Hydroxylen. Bei der Assimilation der Kohlensäure entstehen zunächst die einfachen Zucker, deren Reaktionsfähigkeit in den meisten Fällen zur Differenzierung und Regelung des Stoffwechsels herabgesetzt werden muß. Dies erfolgt in erster Linie durch Wasserabspaltung.

³⁾ Beckmann, Liesche u. Lehmann, *Biochem. Ztschr.* **139**, 491 [1923].

⁴⁾ B. **68**, 16, 380 [1935].

Die auf diesem Weg zunächst entstehenden Oligosaccharide sind noch wasserlöslich. Soll der Zucker als Reservestoff abgelagert werden, so muß ihn die Pflanze in festen Zustand überführen. Er muß aber reaktionsfähig genug bleiben, damit er durch Enzyme wieder leicht verflüssigt werden kann. Diesem Zustand entspricht die Stärke. Nach der Literatur ist ihre Zusammensetzung die gleiche wie die der Cellulose $C_6H_{10}O_5$. Tatsächlich ist die Stärke in den meisten Fällen wasserhaltiger, so daß sie zwischen der Cellulose und den einfachen Zuckern steht.

Tabelle 5.

Zusammensetzung von Stärkeproben.

	Kartoffel	Reis	Mais	Arrow-Root	Maranta	Weizen	$C_6H_{10}O_5$	$C_6H_{10}O_5$
C	44.3	44.1	44.1	43.7	43.4	43.0	40.0	44.4
H	6.2	6.4	6.4	6.3	6.3	6.4	6.7	6.2

Dadurch erklärt sich ihre Angreifbarkeit durch Enzyme. Die Wandsubstanz, die das Gerüst der Pflanze bildet, muß gegen den Saftfluß und seine Enzyme unempfindlich sein. Das wird erreicht durch eine weitergehende Abspaltung von Wasser, und damit zusammengehend eine stärkere Verminderung der freien Hydroxylgruppen. Daher finden wir schon in Anfangsstadien der Gewebebildung die weitgehende Wasserabspaltung der Kohlehydrate.

Daneben verfügt die Pflanze noch über 2 weitere Mittel, die Zahl der freien Hydroxylgruppen herabzusetzen: das sind Methylierung und Acetylierung. Da die Bestimmung der Acetylgruppen bei Pflanzenteilen heute noch auf Schwierigkeiten stößt, haben wir uns nur mit den Methylgruppen beschäftigt. Ein Vorbehalt muß bei der Benutzung der Methoxyl-Zahl allerdings auch gemacht werden. Ihre Bestimmung erfolgt nach keiner Methode direkt, sondern auf dem Umwege über Jodmethyl als Jodwasserstoff bzw. Jodsilber. Es besteht daher immer die Möglichkeit, daß auch noch andere Gruppen bei der Entstehung der Methoxyl-Zahl mitwirken⁵⁾. Sofern nicht genaue Bestimmungen vorgenommen worden sind, kann man sie nur benutzen, wenn die Ergebnisse einen bestimmten Gang zeigen. Im folgenden wird daher auch nicht von einem Methoxyl-Gehalt, sondern einer Methoxyl-Zahl gesprochen werden.

Betrachtet man unter dem eben entwickelten Gesichtspunkt die Alterungserscheinung bei Gerste, Hafer und Mais, so ergibt sich folgendes: der primäre Keimling hat nur eine niedrige Methoxyl-Zahl, aber die Wasserabspaltung ist weit fortgeschritten. Bei der Ausbildung des Stengels entsteht eine neue Gerüstsubstanz, die im Laufe des Reifeprozesses wieder Wasser abspaltet und gleichzeitig methyliert wird. Ihr Maximum finden beide Vorgänge, wenn der Reifezustand erreicht ist. Charakteristisch zeigt sich das beim Mais, wo wir den in Braunschweig gereiften Pflanzen einen ungarischen Mais gegenüberstellen. Sowohl der Kohlenstoff-Gehalt wie die Methoxyl-Zahl sind bei dem ungarischen Mais höher. Wir können daraus schließen, daß der Reife-prozeß bei den hiesigen Pflanzen nicht bis zum Ende erfolgt ist.

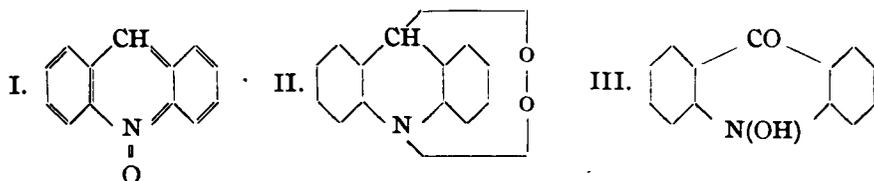
⁵⁾ Wir haben z. B. beim Fichtenholz versucht, das gebildete Jodmethyl präparativ darzustellen und zur Wägung zu bringen, ohne daß wir weit über die Hälfte der theoretischen Ausbeute gekommen sind. Die Versuche wurden noch nicht mit allen erdenklichen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt und sollen daher wiederholt werden.

Während des Reifevorgangs bilden sich sehr wahrscheinlich kleinere Mengen an Substanzen, die nicht zu den Kohlehydraten gehören. Bei reifem Stroh haben wir etwa 3% festgestellt. Ihre Menge ist aber nicht groß genug, um den relativ hohen Kohlenstoff-Gehalt des Strohs und der Hölzer zu erklären, der nach der oben entwickelten Arbeitshypothese im wesentlichen auf die Abspaltung von Wasser aus Kohlehydraten zu erklären ist, die über die Stufe der Cellulose hinausgeht. Zu den Kohlehydraten im Sinne dieser Arbeit sind auch dieser Gruppe nahestehende Substanzen zu rechnen, wie die Pektine.

274. Kurt Lehmstedt und Hans Klee:
Das Acridin-9.10-peroxyd. (XIV. Mitteil. über Acridin¹⁾ und
V. Mitteil. über *ms*-Acridin-Derivate¹⁾.)

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
 (Eingegangen am 25. Mai 1936.)

Bei der Oxydation des Acridins durch Benzopersäure addiert sich der Sauerstoff nicht brückenartig an die Enden des konjugierten Systems bei 9 und 10, sondern es entsteht — wie bei anderen Pyridinbasen²⁾ — das *N*-Oxyd (I). Das 9.10-Oxyd dürfte aus sterischen Gründen (Ringspannung) nicht beständig sein. Da aber die Verbindung I, wie wir in unserer letzten Mitteilung¹⁾ zeigen konnten, gegenüber Cyanwasserstoff und Natriumbisulfit dasselbe Anlagerungsvermögen aufweist wie das Acridin selbst, so erschien es uns möglich, daß auch Sauerstoff sich an die Enden des konjugiert-kumulierten Systems in I anlagern könnte. Denn das zu erwartende Acridin-9.10-peroxyd (II) C₁₃H₉O₂N schien sterisch möglich zu sein, da es modellmäßig keine große Ringspannung aufweist. Es gelang uns nun tatsächlich, diese Verbindung unter den Einwirkungsprodukten von Benzopersäure auf eine Lösung von Acridin in Benzol aufzufinden. Aus dem Reaktionsgemisch scheiden sich bräunliche Krystalle ab, die aus *N*-Oxy-acridon (III) und Acridin-peroxyd (II) bestehen. Die Trennung der beiden isomeren Substanzen erfolgt leicht auf Grund der sauren Eigenschaften des *N*-Oxy-acridons. Die Verbindung II verhält sich nämlich gegen wäßr. Alkalien und Säuren indifferent.



Das Peroxyd II zersetzt sich beim Eintauchen des Schmelzröhrchens in ein 175° heißes Bad bei etwa 178° unter Schwärzung und Gasentwicklung. Bringt man die Probe dagegen bei 170° in die Heizflüssigkeit und erhitzt.

¹⁾ XIII. bzw. IV. Mitteil.: B. 69, 1155 [1936].

²⁾ J. Meisenheimer u. E. Stotz, B. 58, 2334 [1925]; 59, 1848 [1926].