

Die anfänglich dicke Paste ging dabei schon innerhalb 15 Min. in ein bewegliches Öl über. Nach dem Erkalten wurde abgessogen, 3-mal mit Wasser ausgekocht, in Natriumbicarbonat gelöst und in verd. Salzsäure eingegossen. Farblose Flocken. 2.9 g.

0.0118 g Sbst. verbraucht. 0.53 ccm n_{10} -NaOH.

	Gef. S 5.69,	OCH ₃ 22.29,	ccm n -NaOH/g 4.50.
C ₂₁ H ₂₄ O ₈ S (XXV).	Ber. „ 7.35,	„ 21.33,	„ 4.59.
Gemisch von 10×XXV u. 3×XXII.	„ „ 5.94,	„ 22.43,	„ 4.82.

Mit ätherischem Diazomethan entstand eine klare Lösung. Beim Verdampfen blieb ein Öl, das mit warmem Wasser gewaschen wurde und erstarrte.

C₂₄H₃₀O₈S (XXVI). Ber. S 6.69, OCH₃ 38.92. Gef. S 5.49, OCH₃ 36.56.

Auch hier lag ein Gemisch mit schwefelfreier Substanz vor. Mit methylalkoholischer Kalilauge entstand eine Lösung, die nach Verjagen des Methanols beim Ansäuern eine klebrige Masse bildete, die nach Abgießen des Wassers in Äther aufgenommen und mit heißem Wasser gewaschen wurde.

C₂₂H₂₆O₈S (XXVII). Ber. S 7.11, OCH₃ 27.56. Gef. S 7.01, OCH₃ 27.76.

18.8 mg verbraucht. 0.82 ccm n_{10} -NaOH.

Für 2 Äquivalente gef. 458; ber. 450.

4 g des letzteren Produktes wurden oxydiert. 0.2 g blieben unverändert. Ausb. 0.28 g Veratrumsäure und 0.10 g Isohemipinsäure, die beide über ihre Methylester identifiziert wurden.

Der Zellstoff-Fabrik Waldhof sprechen wir unseren aufrichtigen Dank für die Unterstützung der Arbeit aus.

100. R. S. Hilpert und O. Peters: Über den alkalischen Abbau des Fichtenholzes, II. Mittel.

[Aus d. Institut für chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 16. Februar 1937.)

Wie wir kürzlich mitgeteilt haben¹⁾, läßt sich Fichtenholz so abbauen, daß methoxylhaltige Substanzen mit Kohlehydratcharakter entstehen, die bei der Behandlung mit Säuren Lignin bilden. Um den Kohlehydratcharakter der Spaltungsprodukte weiter festzulegen, haben wir sie benzyliert. Es ist uns dabei gelungen, die Substanz des Fichtenholzes bis auf einen geringen Rückstand in einen Benzyläther überzuführen, der in Alkohol-Benzol löslich ist. Bei unseren früheren Versuchen hatten wir mit 35-proz. Alkali²⁾ gearbeitet, wobei nur ein Drittel des Reaktionsproduktes in Benzol-Alkohol löslich geworden war. Die Elementarzusammensetzung des löslichen Benzyläthers weicht von der des nichtlöslichen nur wenig ab, so daß wir den Schluß ziehen müssen, daß diese Löslichkeit weniger von dem Benzylierungsgrad als von dem inneren Zusammenhang des Moleküls herrührt. Die Möglichkeit, solche Aggregate aufzuspalten, hängt also wesentlich von der Konzentration

¹⁾ B. 70. 113 [1937].

²⁾ a. a. O., S. 108.

des Alkalis ab. In seinen Eigenschaften gleicht der Benzyläther des Fichtenholzes weitgehend dem der Cellulose. Nur ist der farblose Film, den das Derivat des Holzes beim Abdampfen des Lösungsmittels hinterläßt, etwas härter als der Film der Benzyl-cellulose. Beim Kochen mit konz. Salzsäure verhält sich der lösliche Fichtenholz-Benzyläther ebenso, wie wir es früher beschrieben haben. Ein großer Teil geht in Lösung, wobei der Kohlenstoff-Gehalt von 71.7 auf 69.4% sinkt. Das ist jedenfalls auf die partielle Abspaltung des Benzylrestes zurückzuführen, die sich auch durch Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar machte. Benzyl-lignin oder auch nur Anzeichen der Bildung eines solchen, die sich in den Löslichkeitsverhältnissen oder der Zusammensetzung hätten zeigen müssen, haben wir nie beobachtet. Damit ist nachgewiesen, daß das aus den Spaltungsprodukten des Fichtenholzes durch Behandlung mit Säuren entstehende Lignin nur ein Reaktionsprodukt und kein Bestandteil ist. Nach der Ausbeute ist auch die Substanz des Fichtenholzes fast ganz in das Benzyl-Derivat übergeführt worden. Wesentliche Mengen an Lignin können in ihr nicht vorhanden sein.

Eine weitere für die Cellulose charakteristische Umsetzung ist die Überführung in das Xanthogenat, aus dessen Lösung in Wasser sich durch Säuren die Cellulose wieder abspalten läßt. Wir haben diese Reaktion auch an Fichtenholz durchgeführt, das in der bereits beschriebenen Weise durch Alkali aufgeschlossen worden war. Durch Zumischen von Schwefelkohlenstoff ließ sich das Reaktionsprodukt von Alkali mit Fichtenholz ebenso wie Cellulose in ein Xanthogenat überführen, das beim Auflösen in Wasser bis auf einen Rückstand von 8% in Lösung ging. Dieser Rückstand zeigte Methoxylzahl und Zusammensetzung des Fichtenholzes. Es lag also nicht ein Reaktionsprodukt, sondern nur ein Teil des Ausgangsmaterials vor, der noch nicht reagiert hatte. Beim Versetzen der Lösung mit verd. Schwefelsäure fiel ein weißer flockiger Niederschlag aus, der nach dem Trocknen 4.7% OCH_3 ergab, also nahezu die Methoxylzahl des ursprünglichen Holzes. Nach der Elementaranalyse enthielt die Substanz aber mehr Wasser als das Holz. Ihre Zusammensetzung entsprach der eines Cellulose-anhydrids $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$, eine Stufe, die wir bei den Spaltungsprodukten der alkalischen und der sauren Hydrolyse häufig beobachtet haben. Die Verminderung der Methoxylzahl entspricht dem aufgenommenen Wasser.

Die Ausbeute betrug 50%. Demnach ist ein Teil des Holzes soweit abgebaut worden, daß er auch nach der Abspaltung des Schwefelkohlenstoffs wasserlöslich blieb. Die angesäuerte Lösung war wasserhell, sie kann also kein Lignin enthalten haben, trotzdem, gerechnet nach den Methoxylzahlen, 40% des Lignins in ihr vorhanden sein mußten. Die Auflösung des Fichtenholzes über das Xanthogenat verläuft daher in der gleichen Weise, wie wir dies bei der Einwirkung von Kupferoxyd-Ammoniak beobachtet haben. Es tritt Hydrolyse ein, die zum Teil bei der Stufe eines Cellulose-anhydrids stehen bleibt. Wieweit der wasserlösliche Teil abgebaut ist, wissen wir noch nicht. Man kann aber annehmen, daß die Reaktion ziemlich weit geht, denn wir haben bei den Reaktionsprodukten mit Kupferoxyd-Ammoniak bereits Anteile festgestellt, die Fehlingsche Lösung reduzieren. Cellulose als Fällungsprodukt erhält man also auch über das Xanthogenat nur dann, wenn man von Cellulose selbst ausgeht. Im Fichtenholz ist demnach keine freie Cellulose vorhanden.

Beschreibung der Versuche.

1) Benzyl-Fichtenholz: 20 g mit Benzol-Alkohol (1:1) extrahierter Fichtenholzschliff wurden nach dem Verreiben mit 60 g Natriumhydroxyd-Pulver mit Dampf behandelt (Gewichtszunahme 90 g). Nach 12-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die rotbraune, stark gequollene Masse in einer V2A-Stahlkugelmühle unter Zugabe von 50 g Benzylchlorid bei 90—100° umgesetzt (Zeitdauer 3 Stdn.). Dann wurden weitere 50 g Benzylchlorid zugegeben, währenddem die mechanische Behandlung fort dauerte. Das Reaktionsprodukt wurde schließlich mit Kochsalz verrieben, zunächst mit heißem Äthanol und dann mit heißem Wasser ausgezogen. Ausb. 27.5 g.

Zur Analyse wurden die Substanzen über Phosphorpentoxyd bei 78°/3 mm bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1653 g Sbst.: 0.4350 g CO₂, 0.0929 g H₂O.
Gef. C 71.8, H 6.3.

2) Löslichkeitsbestimmung: 5 g fein gepulvertes Benzyl-Fichtenholz wurden mit 150 ccm Benzol unter Zugabe von 15 ccm Äthanol bei Zimmertemperatur zum größten Teil in Lösung gebracht. Vom Ungelösten wurde durch Zentrifugieren getrennt. Der Rückstand wurde mit Benzol-Alkohol ausgewaschen. Ausb. 0.8 g Sbst. (16%). Aus der unter vermindertem Druck eingedampften Benzol-Alkohol-Lösung wurde die Benzyl-Verbindung mit Äther gefällt.

Mit Äther gefälltes Produkt:

0.1558 g Sbst.: 0.4114 g CO₂, 0.0910 g H₂O.
Gef. C 72.0, H 6.5.

Rückstand:

0.1260 g Sbst.: 0.3183 g CO₂, 0.0706 g H₂O.
Gef. C 68.9, H 6.3, Asche 28%.

3) Hydrolyse mit konz. Salzsäure: 2 g fein gepulvertes Benzyl-Fichtenholz wurden mit 200 ccm Salzsäure (*d* 1.19) übergossen und 60 Stdn. unter zeitweisem Einleiten von Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann wurde mit der 3-fachen Menge Wasser verdünnt, aufgekocht, durch Dekantieren gewaschen und filtriert. Ausb. 0.4271 g (21.4%).

0.1238 g Sbst.: 0.3149 g CO₂, 0.0714 g H₂O.
Gef. C 69.4, H 6.5.

4) Fichtenholz-Xanthogenat: 5 g entwachster Fichtenholzschliff wurden nach dem Verreiben mit 15 g Natriumhydroxyd-Pulver mit Wasserdampf behandelt (Gewichtszunahme 15 g). Die stark gequollene rotbraune Masse wurde unter Zugabe von etwa 2 g Schwefelkohlenstoff durchgeknetet und bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach 12-stdg. Stehenlassen wurden 150 ccm Wasser hinzugefügt, die Hauptmenge der Substanz in Lösung gebracht und vom Ungelösten durch Zentrifugieren getrennt. Unlöslicher Rückstand 0.4 g (8%). Durch Eintragen der rotbraunen Lösung in verd. Schwefelsäure schied sich eine weiße voluminöse Substanz ab. Sie wurde durch Dekantieren mit Wasser gewaschen und abzentrifugiert. Die schließlich mit Äthanol gewaschene Substanz wurde unter vermindertem Druck über Natriumhydroxyd bei Zimmertemperatur getrocknet. Ausb. 2.1 g trockene Substanz.

Rückstand:

0.1202 g Sbst.: 0.2239 g CO₂, 0.0662 g H₂O.

Gef. C 50.8, H 6.2, OCH₃-Zahl 5.0³⁾ (dieser Wert ist möglicherweise etwas zu hoch, da die Subst. Spuren von Schwefel enthielt).

Gefälltes Produkt:

0.1640 g Sbst.: 0.2842 g CO₂, 0.0930 g H₂O.

Gef. C 47.3, H 6.4, OCH₃-Zahl 4.7.

101. Josef Gundermann, Wilhelm Wergin und Kurt Hess: Über die Natur und das Vorkommen der Primärsubstanz in den Zellwänden der pflanzlichen Gewebe¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 6. Februar 1937.)

1) Einleitung.

In einer vorangehenden Untersuchung²⁾ über die Ontogenese der pflanzlichen Zellwand ist an Baumwollhaaren verschiedenen Alters festgestellt worden, daß im Stadium der Zellstreckung die stoffliche Zusammensetzung der Zellwand eine andere ist als im Stadium des Dickenwachstums. Junge, im Warmhaus kultivierte Baumwollhaare zeigen bis etwa zum 35. Tag nach Abfall der Blütenblätter im Röntgen-Diagramm zwei charakteristische, starke Interferenzen ($d_1 = 4.14 \text{ \AA}$, $d_2 = 3.73 \text{ \AA}$), die nicht im Röntgen-Diagramm der Cellulose vorkommen, während bis zu diesem Zeitpunkt die Interferenzen der Cellulose zunächst überhaupt nicht und später nur mehr oder weniger schwach angedeutet erkennbar sind. Mit fortschreitender Entwicklung der Zellwand, d. h. im besonderen im Stadium des Dickenwachstums nach dem 35. Tag, treten die fremden Interferenzen zugunsten der Interferenzen der Cellulose zurück, um schließlich bei den reifen Haaren praktisch völlig zu verschwinden.

Die Natur der den fremden Interferenzen zugrunde liegenden Substanz, die wir vorläufig Primärsubstanz genannt haben, blieb zunächst unbekannt.

Die weitere Untersuchung hat ergeben, daß diese Substanz kein Kohlenhydrat ist. Auf Grund einer präparativen Aufteilung der jungen Zellwände und vergleichender Röntgen-Aufnahmen geht hervor, daß es sich in der Primärsubstanz um eine Zellwandkomponente handelt, die langkettige Kohlenwasserstoffgruppen enthält und die, wie im folgenden gezeigt wird, der Wachstgruppe angehört.

³⁾ nach Vieböck u. Schwappach, B. **63**, 2818 [1930].

¹⁾ Vorgetragen von K. Hess, Hauptversammlung Zellstoff-Chemiker, Berlin, 10. Dezember 1936; vergl. Papierfabrikant **34**, 501 [1936]. Im Colloquium des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie vorgetragen von W. Wergin am 19. Januar 1937.

²⁾ K. Hess, C. Trogus u. W. Wergin, *Planta* **25**, 432 [1936]; W. Wergin, *Angew. Chem.* **49**, 843 [1936]; in Anm. 4 auf S. 845 dieser Mitteilung muß es heißen „negativ“ statt „positiv“ doppelbrechend.