

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

76. Jahrg. Nr. 5. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 449—541. — 12. Mai.

## 66. Kurt Hess, Heinz Kießig und Wilhelm Wergin: Über den Aufbau der Eriophorum-Samenhaare.

[Aus d. Forschungsinstitut Hess im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 19. März 1943.)

Pflanzliche Zellwände besitzen im Stadium der Zellstreckung (Primärwandbildung) einen grundsätzlich anderen Aufbau als die Wandschichten, die sich im Verlauf des Dickenwachstums der Wände von außen nach innen fortschreitend auf der Primärwand abscheiden und die im wesentlichen aus gittergeordneter Cellulose bestehen. Die Primärwand junger Baumwollhaare enthält neben gitterungeordneter Cellulose, Pektin und Eiweißresten erhebliche Anteile von Fett-Wachs-Substanzen, darunter Phosphatide<sup>1)</sup>. Die Anordnung dieser Komponenten in der Primärwand ist maßgebend für ihren Nachweis, indem Fett-Wachs den Komplex Cellulose-Pektin umhüllt<sup>2)</sup> und extrahiert werden muß, um Cellulose und Pektin chemischen Reaktionen zugänglich zu machen. Ähnliche Verhältnisse liegen bei den Samenhaaren anderer Gattungen vor, wobei auffällt, daß diese auch im reifen Zustand Sekundärwandschichten mit gittergeordneter Cellulose nur in untergeordnetem Maße enthalten.

In allen diesen Zellwänden macht sich die Anwesenheit der lipoiden Phase besonders auch im Röntgendiagramm durch das Auftreten zweier charakteristischer Interferenzen mit den Netzebenenabständen  $d = 4.14 \text{ \AA}$  und  $d = 3.75 \text{ \AA}$  bemerkbar. Die Interferenzen liegen in der Nähe der Interferenzen  $A_4$  ( $d = 3.89 \text{ \AA}$ ) und  $II_1$  ( $d = 4.32 \text{ \AA}$ ) der Cellulose und geben bei unscharfen Diagrammen leicht Anlaß zu Überlagerungen. Für eine einwandfreie Identifizierung ist es daher notwendig, die Röntgenaufnahmen im Zusammenhang mit Extraktionsvorgängen vorzunehmen.

N. Gralén, St. Berg und T. Svedberg<sup>3)</sup> haben in Eriophorum-Samenhaaren den Cellulosegehalt sowie den Gehalt an Uronsäure, Methoxyl und Pentosan, d. i. wohl in erster Linie den Pektinkomplex<sup>4)</sup>, bestimmt und festgestellt, daß Lignin nicht vorhanden ist. Die Autoren beschreiben das Röntgen-

<sup>1)</sup> J. Gundermann, W. Wergin u. K. Hess, B. **70**, 517 [1937]; K. Hess, H. Kießig, W. Wergin u. W. Engel, B. **72**, 642 [1939]; vergl. auch J. Nakamura u. K. Hess, B. **71**, 145 [1938].

<sup>2)</sup> K. Hess, W. Wergin u. H. Kießig, *Planta* **33**, 151 [1942].

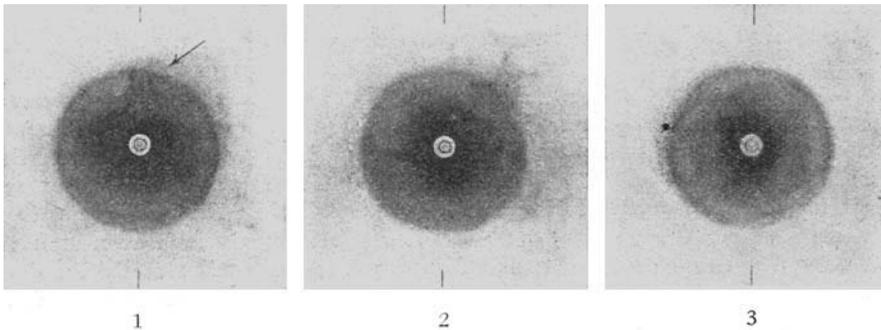
<sup>3)</sup> B. **75**, 1702 [1942].

<sup>4)</sup> Auf Grund der von den Autoren angegebenen Gehalte an Methoxyl und Uronsäure dürfte der Pektinkomplex recht erheblich sein; vergl. dazu F. Ehrlich in E. Abderhalden, *Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden*, Abt. 1, Tl. 11, S. 1578.

diagramm der unbehandelten Haare und bemerken, daß die beobachteten Gitterabstände nicht genau den Interferenzen der nativen Cellulose entsprechen. Weiterhin wird berichtet, daß die Cellulose aus den unbehandelten Haaren durch Cuoxam nicht herausgelöst werden kann. Der bekannten Auffassung, daß die Unlöslichkeit verholzter Zellwände in Cuoxam durch eine abschirmende Wirkung des Lignins verursacht wird, stellen die Autoren auf Grund ihrer Versuche an *Eriophorum* die Möglichkeit gegenüber, daß dieses Verhalten der Cellulose im Holz durch die Anwesenheit von „Hemicellulosen“ bedingt ist.

Der Vergleich des von N. Gralén, St. Berg und T. Svedberg wiedergegebenen Röntendiagramms mit den Röntgenbildern der von uns untersuchten Samenhaare (vergl. Abbild.) läßt erkennen, daß es sich auch in dem Diagramm der schwedischen Forscher um eine Überlagerung der Celluloseinterferenzen mit denen der Fett-Wachs-Phase handelt. Dies wird durch das Vermessungsergebnis bestätigt.

Röntgenfaserdiagramme von Samenhaaren (Faserrichtung senkrecht.)



Abbild. 1. *Eriophorum* im unbehandelten Zustand. Celluloseinterferenzen sehr undeutlich und schwach; Interferenzen von Fett-Wachs auf dem Meridian deutlich erkennbar, vergl. Pfeil.

Abbild. 2. *Eriophorum* nach Extraktion mit Chloroform. Fett-Wachs-Interferenzen verschwunden.

Abbild. 3. Samenhaare von *Asclepias* nach Extraktion mit Chloroform und 6-proz. Natronlauge. Celluloseinterferenzen deutlich ausgebildet, Interferenzen  $A_1$  und  $A_2$  getrennt.

Auf Grund der in der Tafel angegebenen Zuordnung der von Gralén, Berg und Svedberg vermessenen Äquatorinterferenzen stellt die sehr starke Interferenz  $d = 4.09 \text{ \AA}$  im Diagramm der *Eriophorum*-Haare eine Überlagerung des intensiven Ringes  $d = 4.14 \text{ \AA}$  von Fett-Wachs mit der starken Interferenz  $A_4$  von Cellulose mit  $d = 3.89 \text{ \AA}$  dar. Die Interferenz  $d = 3.70 \text{ \AA}$  entspricht der Interferenz  $d = 3.75 \text{ \AA}$  von Fett-Wachs. Da an dieser Stelle bei Cellulose keine Interferenz auftritt, ist damit die Anwesenheit von Fett-Wachs erwiesen. Der im *Eriophorum*-Diagramm höchstens sehr schwach auftretende Reflex  $II_1$  der Cellulose wird auf dem Äquator nicht mehr beobachtet. Die Interferenz  $d = 5.50 \text{ \AA}$  entspricht der Lage der Reflexe  $A_1$

## Tafel.

Röntgeninterferenzen von Eriophorum-Haaren nach N. Gralén, St. Berg und T. Svedberg im Vergleich mit Interferenzen von Fett-Wachs und Cellulose.

Eriophorum angustifolium Äquatormessung Interferenz d in Å		Fett-Wachs Interferenz d in Å		Cellulose (Ramie) Reflex Interferenz d in Å		
stark	5.50			A <sub>1</sub>	stark	5.98
				A <sub>2</sub>	stark	5.36
				II <sub>1</sub>	m. st.	4.32
sehr stark	4.09	stark	4.14	A <sub>1</sub>	sehr stark	3.89
schwach	3.70	schwach	3.75			
sehr schwach	3.07			III <sub>1</sub>	schwach	3.16
				III <sub>2</sub>	schwach	2.90
schwach	2.57			IV <sub>0</sub>	schwach	2.59

und A<sub>2</sub> der Cellulose, die in diesem Fall, wie es übrigens auch bei Zellstoffen öfter beobachtet wird, nicht aufgeteilt sind<sup>5)</sup>.

Die gegebene Zuordnung zeigt, daß die beobachteten Interferenzen der Eriophorum-Haare befriedigend durch die Anwesenheit von Wachs und Cellulose erklärt werden können und daß die Annahme einer Verschiebung von Cellulose-Interferenzen entfällt. Das Ergebnis läßt sich durch Extraktion der Fett-Wachs-Phase mit Chloroform u. a. verschärfen, wobei auch die Überlagerung im Diagramm verschwindet (Abbild. 2), während im Extraktionsrückstand Fett-Wachs mit den bekannten Interferenzen gewonnen wird. Auch die Verhinderung der Auflösung von Cellulose in den unbehandelten Samenhaaren ist weniger eine Folge des Pektins bzw. der „Hemicellulosen“ als vielmehr eine Wirkung des den Cellulose-Pektin-Komplex umhüllenden Wachses.

Bei den bisher von uns untersuchten Samenhaaren (Eriophorum, Populus, Salix, Epilobium, Asclepias, Cirsium, Taraxacum, Hieracium u. a.) fällt auf, daß die Cellulose-Interferenzen nur mit sehr geringer Intensität auftreten. Ein wesentlich anderes Bild ergibt sich aber, wenn die Haare nach der Extraktion von Fett-Wachs mit heißer Natronlauge ausgezogen werden, wobei es sich empfiehlt, die Konzentration nicht über 6% zu steigern, um eine Umwandlung in Hydratcellulose zu vermeiden. Nach der dabei erfolgenden Entfernung des Pektin-Komplexes erscheinen die Interferenzen der Cellulose vollständig ausgebildet mit der starken Intensität normaler Sekundärwandcellulose (Abbild. 3, älterer Extraktionsversuch an Asclepias-Samenhaaren, die sich den Eriophorum-Haaren ähnlich verhalten). Da nach den Angaben von Gralén, Berg und Svedberg in den Eriophorum-Haaren mindestens 25% Cellulose vorhanden sind, kann die schlechte Ausbildung der Röntgeninterferenzen im unbehandelten Zustand der Haare nur dadurch erklärt werden, daß sich die Cellulose in diesen Haaren in einem vorwiegend gitterungeordneten Zustand befindet und erst bei der Alkaliextraktion in den krystallinen Zustand übergeht. Die Erscheinungen sind dieselben, wie die bei den im Entwicklungs-

<sup>5)</sup> K. Hess u. H. Kießig, Ztschr. physik. Chem. [B] 49, 240 [1941].

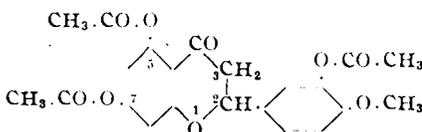
stadium der Primärwand stehenden jungen Baumwollhaaren, für die nachgewiesen werden konnte, daß die Cellulose sich durch ihre Vereinigung mit dem Pektin-Komplex in einem gitterungeordneten Zustand befindet, der erst nach Entfernung des Pektins in den krystallinen Zustand übergeht. Die Zellwände der in Frage stehenden Samenhaare bestehen im wesentlichen aus Primärwand; die Sekundärwandschichten sind entsprechend der natürlichen Funktion dieser Haare, die nur eine geringe Festigkeit<sup>6)</sup> erfordert, nur schwach entwickelt.

### 67. Géza Zemplén und Rezső Bognár: Umwandlung des Hesperetins in Diosmetin, des Hesperidins in Diosmin und des Isosakuranetins in Acacetin.

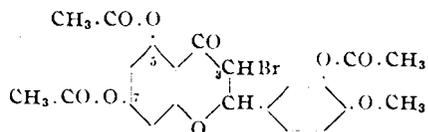
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Universität Budapest.]  
(Eingegangen am 27. Februar 1943.)

Eine Reihe unlängst von uns ausgeführter Untersuchungen zeigte die Brauchbarkeit von Methoden, die gestatten, Flavanon-glykoside über das betreffende Oxyacetophenon-glykosid und über das daraus mit Hilfe von verschiedenen aromatischen Aldehyden zu gewinnende Chalkon-glykosid aufzubauen. Es fehlte aber ein gangbarer Weg, um aus den Flavanon-glykosiden zu den betreffenden Flavon-glykosiden zu gelangen. Sogar die Aglykone der Oxyflavanonreihe konnten nicht glatt in die Oxyflavone verwandelt werden. Zwar zeigten die klassischen Untersuchungen von v. Kostanecki<sup>1)</sup>, daß Flavanon selbst in Schwefelkohlenstofflösung sich zu 3-Brom-flavanon umsetzen läßt und daraus mit Alkali Flavon entsteht. Die Methode konnte aber bisher auf Oxyflavanone nicht angewendet werden, weil dabei eine Kernbromierung des Benzolringes stattfindet und aus diesen Verbindungen nicht mehr die gewünschten Flavonderivate entstehen können. Nach mehreren vergeblichen Versuchen können wir jetzt zeigen, daß man eine gelenkte Bromierung der Oxyflavanone und sogar der Oxyflavanon-glykoside erreichen kann, wenn man ihre Acetate in absol. Chloroformlösung im Lichte einer Quarzquecksilberlampe bromiert. Dabei findet keine Kernbromierung statt und die erhaltenen Bromverbindungen lassen sich nach Belieben in Flavonderivate oder in Flavanonole überführen.

Bromiert man z. B. Hesperetin-triacetat (I) unter den oben erwähnten Bedingungen, so erhält man eine krystallisierte Bromverbindung, der wir aus Analogiegründen die Formel II eines 3-Brom-triacetylhesperetins geben.



I. Hesperetin-triacetat.



II. 3-Brom-triacetylhesperetin.

Erwärmt man die alkoholische Lösung von II mit Natronlauge, so findet Abspaltung von Bromwasserstoff statt und es entsteht rohes Diosmetin,

<sup>6)</sup> Vergl. das Schema für den Aufbau der Primärwand, K. Hess, W. Wergin u. H. Kießig, *FuBn.* 2. <sup>1)</sup> B. 37, 2635 [1904].