

**212. Erich Schmidt und Albert Miermeister:  
Zur Kenntnis pflanzlicher Inkrusten (IV. Mitteilung).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. April 1923.)

Gemeinschaftlich mit E. Graumann<sup>1)</sup>, E. Geisler, P. Arndt und F. Ihlow<sup>2)</sup> wurde die Verwendung von Chlordioxyd und Natriumsulfit als Aufschlußmittel für die Zellmembranen der höheren Pilze, Archegoniaten sowie Phanerogamen angegeben. Diese Methode versagt bei systematisch tiefer stehenden Pflanzen, deren Skelettsubstanzen durch das alkalisch reagierende Natriumsulfit gelöst werden. Derartige in Natriumsulfit lösliche Skelettsubstanzen besitzen z. B. die aus der Klasse der Phäophyceen untersuchten Algen *Laminaria hyperborea* Fosl. (L. Cloustoni le Jol.) und *Fucus serratus*. Bei diesen Pflanzen wird nach erfolgter Einwirkung von Chlordioxyd das Natriumsulfit durch gewöhnlichen Alkohol ersetzt, der den von Chlordioxyd angreifbaren Membranbestandteil löst und somit die Skelettsubstanz einer erneuten Einwirkung von Chlordioxyd solange zugänglich macht, bis ein mit Chlordioxyd ausgeführter Lagerversuch Abwesenheit von Inkrusten anzeigt.

Im übrigen hat sich die früher angegebene Methode bewährt, und wir zweifeln nicht daran, daß nunmehr alle pflanzlichen Zellmembranen sich nach der einen oder anderen Methode in Skelettsubstanzen und Inkrusten zerlegen lassen.

**Beschreibung der Versuche.**

Die von Steinen, Muscheln usw. mechanisch befreiten Algen werden mit einer Schere klein geschnitten und in fließendem Wasser gewaschen. Hierbei tritt starke Absonderung von Schleimsubstanzen ein, die man durch Kneien der Algen zwischen den Händen unter Verwendung von etwas Seife beseitigt. Die hierauf gut gewässerten Algen werden nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur gemahlen und mittels eines siedenden Alkohol-Benzol-Gemisches (1:1) so lange extrahiert, bis die Extraktionsflüssigkeit nicht mehr gefärbt erscheint. Nunmehr werden die Algen, um aus ihnen die anorganischen Salze zu entfernen, mit 2-proz. Schwefelsäure 24 Stdn. in Beührung gelassen, hierauf abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, in einer Porzellanschale reichlich mit Wasser übergossen und nach einiger Zeit abermals abgesaugt. Diese Operation wird bis zur Neutralität des Waschwassers wiederholt.

Der

**Chlordioxyd-Aufschluß<sup>3)</sup>**

der Algen vollzieht sich in zwei Phasen und zwar wird während der Umsetzung mit Chlordioxyd ein Teil der Inkrusten unmittelbar wasserlöslich (B). Eine weitere Inkrustenmenge (von Chlordioxyd angreifbarer Membran-Bestandteil, C) wird durch Alkohol-Extraktion der mit Chlordioxyd behandelten Pflanzenteile erhalten, die hierdurch einer erneuten Einwirkung von Chlordioxyd zugänglich gemacht werden. Der Aufschluß der Algen erfordert verhältnismäßig viel Chlordioxyd, das nach erfolgter Einwirkung in Chlorwasserstoffsäure übergeht. Um daher Säurekonzentrationen von evtl. schädigender Wirkung zu vermeiden, verwendet man zweckmäßig verd. Chlordioxyd-Lösungen.

<sup>1)</sup> B. 54, 1860 [1921].

<sup>2)</sup> B. 56, 23 [1923].

<sup>3)</sup> vergl. B. 56, 26 [1923].

### A. Darstellung der Skelettsubstanzen.

Unter Verwendung einer Glasstöpselflasche werden 100 g des vorbereiteten Algenmaterials in eine 0.7-proz. wässrige eiskalte Chlordioxyd-Lösung eingetragen, deren Menge für *Laminaria* 3 l, für *Fucus* 5 l beträgt. Da sich allmählich etwas Überdruck entwickelt, befestigt man den Glasstopfen am Flaschenhals mittels einer Ligatur. Das Reaktionsgemisch wird von Zeit zu Zeit umgeschüttelt und bei Zimmertemperatur in diffusem Tageslicht aufbewahrt: Nach 72 Stdn. ist das Chlordioxyd bis auf einen geringen Überschuß verbraucht<sup>4)</sup>, der ursprünglich dunkel gefärbte, nunmehr gelblichweiße Bodenkörper wird auf der Nutsche über einem Leinwandfilter abgesaugt und abgepreßt, hierauf in einer Porzellanschale mit Wasser angerührt, bis zur vollständigen Entfernung des Chlordioxys turbiniert, abermals abgesaugt und abgepreßt. Die Skelettsubstanz wird durch wiederholtes Anröhren mit Wasser und Turbinieren vollkommen frei von Salzsäure erhalten, alsdann mit siedendem gewöhnlichen Alkohol solange extrahiert, bis eine erneute Extraktionsflüssigkeit nicht mehr gefärbt erscheint. Diese soeben geschilderte Behandlungsweise der Algen wird mit etwa 1 l 0.7-proz. Chlordioxyd-Lösung nach 24-stündiger Einwirkungsdauer derselben noch etwa 3-mal wiederholt, bis die erhaltenen farblosen Skelettsubstanzen sich als inkrustenfrei erweisen<sup>5)</sup>.

Nach dieser Arbeitsweise erhält man aus *Laminaria hyperborea* 19.5% (Aschengehalt 0.3%), aus *Fucus serratus* 26.8% (Aschengehalt 2.7%) Skelettsubstanz.

Bemerkt sei noch, daß sich die Skelettsubstanzen, die in Ameisensäure »Kahlbaum« unlöslich sind<sup>6)</sup>, auf Zusatz von Chlorzink-Jod-Lösung blau färben. Ein gleiches Verhalten zeigen, zuweilen erst nach einigen Minuten, die ursprünglichen Pflanzenteile von *Laminaria hyperborea* und *Fucus serratus* nach Behandlung mit Chlordioxyd-Essigsäure<sup>7)</sup>.

### B. Darstellung der Polysaccharide der Inkrusten und des von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteiles (I).

Die vereinigten wässrigen Lösungen der ersten drei Aufschlüsse werden in der früher beschriebenen Weise<sup>8)</sup> aufgearbeitet. Der feste, braun gefärbte Rückstand wird in einer Stöpselflasche mit etwa 200 ccm 0.7-proz. wässriger Chlordioxyd-Lösung übergossen und bei Zimmertemperatur 18 Stdn. in diffusem Tageslicht aufbewahrt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch wie bereits angegeben weiterverarbeitet<sup>9)</sup>.

So erhält man aus: *Laminaria hyperborea* 10.2% Polysaccharide (Aschengehalt 20—22%) und 3% von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteil (I); *Fucus serratus* 21.5% Polysaccharide (Aschengehalt 20—25%) und 6% von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteil (I).

<sup>4)</sup> Die Menge der gebildeten Chlorwasserstoffsäure beträgt beim Aufschluß von *Laminaria* etwa 0.2%, von *Fucus* etwa 0.3%.

<sup>5)</sup> vergl. B. 56, 30 [1923].

<sup>6)</sup> Es sei darauf hingewiesen, daß die von uns bisher untersuchten Pentosane und Hemicellulosen in wasserfreier Ameisensäure »Kahlbaum« teils bei gewöhnlicher teils bei Wasserbad-Temperatur löslich sind.

<sup>7)</sup> vergl. E. Schmidt und F. Duysen, B. 54, 3243, unter 3 [1921].

<sup>8)</sup> B. 56, 28, unter I [1923]. <sup>9)</sup> B. 56, 28 II, unter II [1923].

Zur Dialyse der beim Aufschluß der Algen erhaltenen Flüssigkeitsmengen verwenden wir an Stelle der früher benutzten Dialysierschläuche<sup>8)</sup> aus gefällter Viscose bestehende Dialysierbeutel. Zur Herstellung derartiger Membranen wird die Innenseite von Glasglocken, wie sie z. B. zum Bedecken von Mikroskopen Verwendung finden, mit einer Schicht gereifter Viscose überzogen, die man bei 30—40° trocknet. Hat man diese Operation etwa 5-mal wiederholt, so wird die Glasglocke in ein Bad mit Ammoniumsulfat gelegt, wodurch die Cellulose ausgefällt wird und sich leicht von der Glaswandung entfernen läßt. Die so hergestellten Dialysierbeutel werden in fließendem Wasser bis zum Verschwinden des Geruchs nach Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff gewaschen. Unter Verwendung entsprechend großer Glocken lassen sich leicht Dialysierbeutel von etwa 10 l Inhalt herstellen, die man zweckmäßig in formaldehyd-haltigem Wasser aufbewahrt. Während des Gebrauchs werden die Beutel in durchwässerten Gefäßen schwebend gehalten.

Hrn. Dr. O. Faust, Abteilungsvorsteher des Zentrallaboratoriums der Köln-Rottweil-A.-G., der die Liebenswürdigkeit hatte, uns Viscosebeutel zur Verfügung zu stellen, sprechen wir auch an dieser Stelle unsern ergebensten Dank aus.

### C. Darstellung des von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteiles (II).

Die vereinigten alkoholischen Lösungen der beiden ersten Aufschlüsse, gewonnen durch Extraktion der Skelettsubstanzen, enthalten den von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteil II und werden, wie bereits angegeben, aufgearbeitet<sup>10)</sup>. Die Menge des Membran-Bestandteiles beträgt bei *Laminaria hyperborea* 5 %, *Fucus serratus* 8.5 %.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### 213. R. Stoermer und Walter Becker: Zur Kenntnis der sogenannten Distyrensäure von Fittig und Erdmann.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. April 1923.)

Vor 41 Jahren haben Fittig und Erdmann<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Zimtsäure mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure eine Säure erhalten, die sie mit dem Namen »Distyrensäure« belegten und die nach ihrer Bildungsweise,  $2 \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2 + \text{CO}_2$ , und nach den Analysen durch Zusammenlagerung von 2 Mol. Zimtsäure unter Austritt von Kohlendioxyd entstanden war. Erdmann gibt an, daß sie »nicht sehr ansprechende Eigenschaften besitze und er sich vergeblich bemüht habe, sie aus irgend einem Lösungsmittel krystallisiert zu erhalten«. Ob die Säure gesättigt oder ungesättigt war, läßt sich aus den Angaben nicht entnehmen, wenn sie auch gegen Natrium-amalgam und Brom beständig erschien. Tatsächlich ist sie gegen das damals noch nicht bekannte Baeyer-sche Reagens stark ungesättigt, auch entfärbt sie Brom-Lösung. Wegen ihrer Bildungsweise, die eine Analogie mit der der Truxin- und Truxill-säuren nicht ausschließt, wurde sie einer genaueren Untersuchung unterzogen, und es zeigte sich, daß sie ihre Entstehung teilweise tatsächlich einem ähnlichen Vorgange verdankt wie jene Säuren, denn sie ist keineswegs eine einheitliche ungesättigte Substanz, wie sich schon aus den Angaben über ihren Schmelzpunkt<sup>2)</sup> folgern läßt, sondern besteht aus

<sup>10)</sup> B. 56, 29 ff., unter B [1923].

<sup>1)</sup> A. 216, 179 [1882]. <sup>2)</sup> I. c., S. 183.