

5.146 mg Sbst.: 13.530 mg CO₂, 2.100 mg H₂O.
 $C_{16}H_{12}S_2$. Ber. C 71.59, H 4.51. Gef. C 71.7, H 4.6.

2.5-Diphenyl-thiophen.

20 g Diphenacylsulfid¹⁴⁾ wurden mit 6 g feingepulvertem Phosphor-pentasulfid vermischt und längere Zeit auf 100° erhitzt, ohne daß eine Veränderung zu bemerken war. Mit steigender Temperatur trat bei 170° plötzlich sehr lebhafte Reaktion ein. Das sehr viscose, rotbraune Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten mit Aceton ausgekocht. Nach dem Abkühlen schied sich aus der Acetonlösung ein gelbbrauner Niederschlag von teilweise krystalliner Beschaffenheit aus. Er wurde abgesaugt und zusammen mit der nach dem Einengen ausgeschiedenen größeren Menge mehrfach unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkristallisiert. Dabei wurden schließlich elfenbeinfarbene Schuppen vom Schmp. 155—156° erhalten.

5.134 mg Sbst.: 15.195 mg CO₂, 2.270 mg H₂O. — 10.222 mg Sbst.: 10.315 mg BaSO₄.
 $C_{16}H_{12}S$. Ber. C 81.20, H 5.08, S 13.58. Gef. C 80.9, H 5.0, S 13.8.

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren diente ein Universalspektrograph der Firma Zeiss (Lichtquelle: Wolframfunken, logarithmischer Cuvetten-satz nach Scheibe, rotierender Doppelsektor nach Gude), wie er kürzlich schon für andere Zwecke benutzt wurde¹⁵⁾. Die Lösungsmittel Äethylalkohol und Chloroform wurden nach der Vorschrift von Scheibe¹⁶⁾ gereinigt.

128. Hans Friedrich Müller und Wilhelm Overbeck: Zur Kenntnis der Einjahrespflanzen.

[Aus d. Wissenschaftl. Hauptlaborat. d. Zellstofffabrik Waldhof, Werk Mannheim.]
 (Eingegangen am 6. Juni 1942.)

Durch die Bestrebungen, zur Herstellung von Zellstoff außer den bisher verwendeten, langjährigen Hölzern auch andere, schnellwachsende Pflanzen heranzuziehen, haben in den letzten Jahren die Einjahrespflanzen an Bedeutung gewonnen. Trotzdem ist diese Gruppe von Pflanzen, abgesehen von rein technischen Untersuchungen, bisher in chemischer Hinsicht wenig bearbeitet worden. Man begnügte sich meist mit einer oberflächlichen Untersuchung und führte holzchemische Arbeiten nur an den Hölzern langjähriger Pflanzen durch. Dabei dürfte gerade von der Erforschung der Einjahrespflanzen manche Aufklärung über die Verholzungsvorgänge und die Ligninbildung in der Pflanze zu erwarten sein. Hat man es doch hier mit einer lebenden Holzsubstanz zu tun, während das Holz der langjährigen Pflanzen in seinen, dem Cambium entfernten Teilen abgestorben ist, wodurch weitgehende chemische Veränderungen möglich sind.

Aus der großen Zahl einjähriger Pflanzen wählten wir zur Untersuchung die Stengel von Sonnenblumen und Tabak aus, da diese Pflanzen in

¹⁴⁾ I. Tafel u. A. Mauritz, B. 23, 3474 [1890]; vergl. auch B. Groth, Fußn. 12.

¹⁵⁾ H. Böhme u. J. Wagner, B. 75, 606 [1942].

¹⁶⁾ B. 57, 1335 [1924].

genügender Menge zur Verfügung standen und durch den ausgesprochen verholzten Charakter ihrer Stengel besonders geeignet erschienen. Um die Verhältnisse nicht zu unübersichtlich zu gestalten, mußten zunächst die verholzten von den nicht verholzten Bestandteilen getrennt werden. Zu diesem Zweck wurden die im Herbst geernteten, noch frischen Stengel von der Rinde befreit, in kleinere Stücke geschnitten und das Mark sauber herausgeschält.

Das von anhaftenden Holzfasern vollständig befreite Mark löst sich in 72-proz. Schwefelsäure ohne Rückstand auf. Es enthält also kein Lignin oder ligninbildende Stoffe. Auffallend ist, daß bei Behandlung des Marks mit Calciumbisulfatlösung unter den Bedingungen einer normalen Zellstoffkochung sich nicht alles löst, vielmehr eine gequollene Masse zurückbleibt, die beim Trocknen zu einem zähen, grauen Produkt zusammenklebt.

Kennzeichnend für das Mark ist der hohe Gehalt an Pektin. So ergab die Bestimmung der Uronsäuren nach Lefèvre¹⁾ bei Tabakmark 16.56%, bei Sonnenblumenmark 29.30% Uronsäuren. Daß es sich hierbei in der Hauptsache um Galakturonsäure handelt, wurde durch die Bestimmung der aus Galakturonsäure mittels Salpetersäure gebildeten Schleimsäure bewiesen²⁾. Die erhaltenen Werte sind in Tafel 1 enthalten.

Tafel 1.

Bestimmung der Uronsäuren und der Galakturonsäure im Hydrolysat des Marks von Sonnenblume und Tabak.

Werte in % des Hydrolysats.

Mark aus	Uronsäuren nach Lefèvre (CO ₂ -Abspaltung)	Galakturonsäure nach dem Schleimsäure-Verfahren
Sonnenblume	15.35 %	12.34 %
Tabak.....	15.73 %	12.89 %

Da bei der Aufarbeitung der Hydrolysenlösung Verluste auftreten, sind die aus dem Hydrolysat erhaltenen Uronsäurewerte niedriger als die aus dem Originalmark erhaltenen. Das Mark der Einjahrespflanzen enthält in der Hauptsache Galakturonsäure; daneben dürfte noch etwas Glucuronsäure vorhanden sein.

Da sich aus Galaktose unter den gleichen Bedingungen ebenfalls Schleimsäure bildet, war zu prüfen, ob Galaktose bei der Hydrolyse des Marks entsteht. Dazu haben wir das Hydrolysat mit überschüssigem Bariumcarbonat versetzt und vorsichtig zur Trockne eingedampft. Der trockne, gepulverte Rückstand wurde mit Alkohol im Soxhlet-Apparat erschöpfend extrahiert, wobei die u. U. vorhandene Galaktose zusammen mit den übrigen Zuckern in den Alkohol übergehen müßte, während die Bariumsalze der Uronsäuren zurückbleiben. Der Alkoholextrakt ergab indessen keine Schleimsäurefällung, und wir können daraus schließen, daß keine Galaktose vorhanden war und der oben gefundene Schleimsäureniederschlag ausschließlich auf Galakturonsäure bezogen werden muß.

¹⁾ Untersuchungen über Glucuronsäure, Dissertat. Göttingen 1907 (D 7).

²⁾ A. W. van der Haar, Biochem. Ztschr. 81, 263 [1917].

Die chemische Gesamtanalyse der Stengel ergab folgende Zusammensetzung:

Sonnenblumenstengel.

Cellulose	34.4 %	
Hemicellulosen	37.3 %	davon { Pentosan
Lignin	23.6 %	Uronsäuren
Asche	4.7 %	24.2 % 10.4 %

Tabakstengel.

Cellulose	35.1 %	
Hemicellulosen	39.8 %	davon { Pentosan
Lignin	23.2 %	Uronsäuren
Asche	1.9 %	20.2 % 9.9 %

Ein charakteristisches Merkmal des Holzes der einjährigen Pflanzen ist der Gehalt an Uronsäuren. Um, wie bei der Untersuchung des Marks zu entscheiden, wieviel Galakturonsäure und wieviel Glucuronsäure vorliege, wurden die fein vermahlenen Stengel mit 65-proz. Schwefelsäure hydrolysiert und im Hydrolysat die Uronsäuren zuerst durch Kohlensäure-Abspaltung mittels 12-proz. Salzsäure, dann die Galakturonsäure über die Schleimsäure bestimmt. Die Werte sind in Tafel 2 aufgeführt

Tafel 2.

Bestimmung der Uronsäuren im Hydrolysat der Stengel von Sonnenblume und Tabak.

Werte in % der Stengel.

Stengel von	Uronsäuren nach Lefèvre	Galakturonsäure nach dem Schleimsäure-Verfahren
Sonnenblume	7.41 %	2.01 %
Tabak	7.33 %	2.36 %

Man sieht, daß mittels des Schleimsäure-Verfahrens nur ein Teil der im Hydrolysat der Stengel vorhandenen Uronsäuren erfaßt werden kann. Es muß daher in den Stengeln der Einjahrespflanzen im Gegensatz zu ihrem Mark neben wenig Galakturonsäure viel Glucuronsäure vorhanden sein. Ein direkter Nachweis beider Säuren nebeneinander dürfte schwer zu führen sein.

Weitere Erkenntnisse über den inneren Aufbau der Stengel einjähriger Pflanzen kann man gewinnen, wenn man diese mit Lösungsmitteln extrahiert. So können z. B. mit Alkohol bedeutend größere Mengen als bei den Hölzern langjähriger Pflanzen extrahiert werden. Aus Sonnenblumenstengeln wurden mit Methanol im Soxhlet-Apparat 7.35%, aus Tabak 11.35% der Holzsubstanz gelöst. Über die Zusammensetzung und Mengenverhältnisse der Alkoholextrakte gibt Tafel 3 Aufschluß.

Bemerkenswert ist die Lösung niedermolekularer Kohlenhydrate durch Alkohol. Bei den Hölzern der langjährigen Pflanzen werden mit Alkohol nur etwas Lignin und Harze, dagegen keine Kohlenhydrate gelöst.

Tafel 3.

Alkoholische Extrakte von Sonnenblumen- und Tabakstengeln.
Werte in % der Stengel.

Stengel von	Alkohol-	Polysaccharid-	Lignin-	Polysaccharid-	Rest
	extrakt	Fraciton (in Alkohol schwer löslich)	Fraciton (Wasser- fällung)	Fraciton (Aceton- fällung)	(Sirup)
	%	%	%	%	%
Sonnenblume ...	7.35	1.0	1.3	2.5	2.55
Tabak	11.35	--	1.7	0.9	8.75

Wesentlich größere Anteile der Stengel können mit 4-proz. Natronlauge bei 20° gelöst werden. Über ein Drittel der Holzsubstanz geht in Lösung, darunter auch etwas Lignin. Aus den alkalischen Extraktlösungen fällt man mit Milchsäure Lignin und Kohlenhydrat aus. Der größere Teil der in Alkali gelösten Stoffe besteht aus verhältnismäßig hochmolekularen Kohlenhydraten, die aus dem eingeengten milchsauren Filtrat durch Ausfällen mit Methanol gewonnen werden.

Bei den alkalischen Extrakten aus den Hölzern langjähriger Pflanzen fällt umgekehrt die Hauptmenge der gelösten Polysaccharide mit Milchsäure aus, mit Methanol dagegen nur ein kleiner Teil³⁾.

Die bei den Einjahrespflanzen und bei Buchenholz erhaltenen Ergebnisse sind in Tafel 4 gegenübergestellt.

Tafel 4.

Ergebnis der Aufarbeitung der alkalischen Extrakte von Sonnenblumen- und Tabakstengeln und von Buchenholz.

Werte in % der Stengel.

Holz von	Insgesamt gelöst	Milchsäurefällung			Methanol- fällung
		insgesamt	Lignin	Kohlen- hydrate	
	%	%	%	%	%
Tabak	33.5	5.5	3.0	2.5	28.0
Sonnenblume ...	33.8	8.2	2.9	5.3	25.6
Buche	22.0	18.0	--	18.0	4.0

Extrahiert man die mit Methanol behandelten Stengel mit Alkali, so erhält man weniger Extrakt als bei der Extraktion der unbehandelten Stengel. Die Differenz entspricht der Menge des Methanolextraktes. Hierbei nehmen die einzelnen Fraktionen des alkalischen Extraktes gleichmäßig ab, d. h. mit Methanol werden ungefähr dieselben Stoffe wie mit Alkali gelöst, nur in geringerem Ausmaß (s. Beschreibung der Versuche).

Bei diesen Extraktionen wird auch ein Teil der in den Stengeln enthaltenen Uronsäuren gelöst, vor allem gehen mit Methanol schon beträchtliche Mengen in Lösung. Der größere Teil der Uronsäuren scheint aber so fest

³⁾ Vergl. O'Dwyer, Biochem. Journ. 20, 656 [1926] (C. 1927 I, 111).

im Holzgefüge gebunden zu sein, daß erst wesentlich schärfere Bedingungen zu einer Lösung führen.

Bei der Behandlung der Stengel der Einjahrespflanzen mit Calciumbisulfitlauge unter den Bedingungen einer normalen Sulfitkochung erhält man einen rein weißen Zellstoff in einer Ausbeute von 40—43%. Der Pentosangehalt ist mit 5—6% (bez. auf Zellstoff) relativ niedrig. Eigenartige Beobachtungen macht man bei der Bestimmung des Ligningehaltes. Führt man nämlich eine Lignin-Bestimmung durch Hydrolyse mit 65-proz. Schwefelsäure aus, so bekommt man 4—7% eines fast weißen Stoffs, der nur 2—3% Methoxyl enthält, also niemals Lignin sein kann. Es muß sich vielmehr um Kohlenhydrate handeln, die unter den angewandten Hydrolysebedingungen nicht in Lösung gehen.

Das in der Sulfatlauge gelöste Lignin scheint ebenfalls gegenüber dem normalen Holz-Lignin verschieden zu sein. So bekommt man mit organischen Basen keine Ausfällung der gebildeten Ligninsulfonsäure.

Zur Untersuchung des Lignins der Einjahrespflanzen wurden durch Vorbehandlung der Stengel mit Methanol und 4-proz. Natronlauge und Hydrolyse des erhaltenen Produktes nach H. Urban⁴⁾ mit einem Gemisch von Salzsäure und Phosphorsäure geeignete Ligninpräparate hergestellt. Man erhielt in einer Ausbeute von 17—18% recht reines Lignin. Tabak-Lignin ergab Methoxylwerte von 17.14—18.45%, Sonnenblumen-Lignin von 17.52—18.57%.

Um einen Vergleich zwischen dem Lignin der einjährigen und der langjährigen Pflanzen ziehen zu können, bauten wir das Lignin nach dem von K. Freudenberg und Mitarbeitern⁵⁾ angegebenen Verfahren ab. Das Lignin wurde zunächst mit konzentrierter Kalilauge gekocht, das in der alkalischen Lösung enthaltene Produkt durch Methylierung mit Dimethylsulfat methyliert und ausgefällt und das feste Methylprodukt in wässriger Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert.

Nach Ansäuern der alkalischen Oxydationslösung und Abfiltrieren der unoxydierten Teile konnte aus der sauren Lösung mit Äther ein Öl extrahiert werden, das z. Tl. krystallisierte. Durch das im Versuchsteil angegebene Verfahren wurden aus diesem Gemisch verschiedene methylierte Oxycarbon-säuren isoliert. Wir erhielten:

Bei Tabak-Lignin:

Krystallines Rohsäure-Gemisch	17 %
hieraus isoliert: Dehydrodoveratrumsäure	2.3 %
Isohemipinsäure	4.0 %
Veratrumsäure	6.8 %
Insgesamt	13.1 %

Bei Sonnenblumen-Lignin:

Krystallines Rohsäure-Gemisch	12.4 %
hieraus isoliert: Isohemipinsäure	0.6 %
Veratrumsäure	8.0 %
Insgesamt	8.6 %

⁴⁾ Cellulosechem. 1926, 73.

⁵⁾ K. Freudenberg, H. Meister u. E. Flickinger, B. **70**, 500 [1937]; K. Freudenberg, K. Engler u. a., B. **71**, 1810 [1938]; K. Freudenberg u. H. Fr. Müller, B. **71**, 1821 [1938].

Durch den oxydativen Abbau des Lignins einjähriger Pflanzen erhielten wir dieselben Spaltprodukte, die K. Freudenberg und Mitarbeiter aus dem Lignin langjähriger Hölzer isoliert haben. Da der Methoxylgehalt des Lignins der einjährigen Pflanzen ungefähr zwischen dem des Fichten- und des Buchen-Lignins liegt, nahmen wir an, daß im Lignin der Einjahrespflanzen auch die Gallussäure-Komponente enthalten sei. Bisher ist es uns jedoch noch nicht gelungen, in dem Säuregemisch die Trimethyläthergallussäure nachzuweisen.

Der unterschiedliche Befund der Abbauprodukte des Tabak-Lignins gegenüber dem Sonnenblumen-Lignin zeigt, daß auch bei dem Lignin der einjährigen Pflanzen Unterschiede vorhanden sind, wie wir sie zwischen dem Lignin der Nadel- und der Laubhölzer kennen.

Zusammenfassung.

Das Mark der einjährigen Pflanzen ist gekennzeichnet durch seinen Gehalt an Uronsäuren, der bis zu 30 % der Trockensubstanz betragen kann. Die Bestimmung der Galakturonsäure ergibt, daß sich neben dieser im Mark nur wenig Glucuronsäure befindet. Die Stengel der Einjahrespflanzen enthalten ebenfalls Uronsäuren, bei denen im Gegensatz zum Mark die Glucuronsäure an Menge die Galakturonsäure bedeutend übertrifft.

Bei Extraktion der Stengel mit Alkohol können im Gegensatz zu den Hölzern vieljähriger Pflanzen bedeutende Mengen relativ niedermolekularer Polysaccharide neben etwas Lignin gelöst werden. Mit *n*-NaOH wird neben viel Kohlenhydraten ebenfalls Lignin gelöst. Nach Entfernung der löslichen Anteile des Lignins aus den Stengeln bleiben in diesen etwa 17–18 % eines Lignins übrig, das dem Holz-Lignin sehr ähnlich ist. Der oxydative Abbau nach K. Freudenberg und Mitarbb.⁵⁾ ließ ähnliche Unterschiede in der Konstitution der Abbauprodukte erkennen, wie sie bei gleichartiger Behandlung von Buchen- und Fichten-Lignin beobachtet wurden.

Die wesentlichsten Verschiedenheiten der verholzten Stengelteile der einjährigen Pflanzen gegenüber den Hölzern langjähriger Pflanzen sind folgende:

- 1) Gehalt an Uronsäuren.
- 2) Die Stengel enthalten niedermolekulare Polysaccharide, die mit Methanol entzogen werden können.
- 3) Ein Teil des in den Stengeln enthaltenen Lignins ist bei Zimmertemperatur in Alkohol und Alkali löslich, was auf einen relativ niedermolekularen Bau schließen läßt.

Man kann sagen, daß die untersuchten Stengel noch deutlich den Zustand des Wachstums zeigen, d. h. daß die Reaktionen, die zu den hochmolekularen Endstadien der Polysaccharide und des Lignins in den Pflanzen führen, noch nicht abgeschlossen sind, daß vielmehr noch verschiedene Entwicklungsstufen nebeneinander vorliegen.

Beschreibung der Versuche.

1) Untersuchung des Marks.

Das von anhaftenden Faserteilen befreite Mark wird im Kollergang unter Zusatz von Wasser zu einem feinen Brei vermahlen. Man filtriert ab, wäscht mit Wasser gut nach und trocknet den Rückstand durch Verreiben mit Methanol. Man erhält so das Mark in Form eines weißen Pulvers. Zur Analyse wurde ein Teil im Vak. über Alkohol getrocknet.

Pentosangeh. des Marks: Tabak-Mark 10.7 %; Sonnenblumen-Mark 20.6 %.

Bestimmung der Uronsäuren: etwa 0.5 g Sbst. werden nach Lefèvre¹⁾ mit 12-proz. Salzsäure bei 120° zersetzt und die abgespaltene Kohlensäure in Natron-Asbest aufgefangen.

Tabak-Mark: 0.6417 g Sbst.: 0.0241 g CO₂ = 16.56 % Uronsäuren.

Sonnenblumen-Mark: 0.3010 g Sbst.: 0.0200 g CO₂ = 29.30 % Uronsäuren.

Zur Hydrolyse werden 5 g Mark mit 125 ccm 65-proz. Schwefelsäure versetzt und nach 12-stdg. Stehenlassen bei 20° in 5 l heißes Wasser eingegossen. Man läßt 4 Stdn. auf dem Wasserbad stehen, wobei sich etwas unlöslicher Stoff (2—3% des Marks, von anhaftenden Stengelteilen herührend) abscheidet. Man filtriert und versetzt das Filtrat mit Bariumcarbonat, bis die Lösung gegen Kongopapier gerade noch sauer reagiert. Der Bariumsulfat-Niederschlag wird filtriert und 2-mal mit Wasser gut ausgewaschen, wobei zu beachten ist, daß die Waschwässer saure Reaktion besitzen. Auf diese Weise wird vermieden, daß die Bariumsalze der Uronsäuren im Niederschlag zurückgehalten werden.

Die vereinigten Filtrate werden im Vak. bis auf 500 ccm eingeengt und nochmals so lange mit Bariumcarbonat versetzt, bis die Lösung gerade noch gegen Kongo sauer reagiert. Das Filtrat engt man auf ein geringes Volumen im Vak. ein und entfernt den Rest des Wassers im Vakuumexsiccator. Beträgt das Volumen des Rückstandes noch 10 ccm, so füllt man dasselbe in einem Meßkolben mit Wasser auf 25 ccm auf und verwendet 5 ccm dieser Lösung zur Analyse.

Bestimmung der Galakturonsäure im Markhydrolysat.

Bestimmungen nach Lefèvre.

Sonnenblume: 5 g Mark lufttrocken = 3.160 g absol. trockne Sbst. im Hydrolysat.
0.6320 g Sbst.: 0.0220 g CO₂ = 15.35 %.

Tabak: 5 g Mark lufttrocken = 3.645 g absol. trockne Sbst. im Hydrolysat.
0.7290 g Sbst.: 0.0260 g CO₂ = 15.73 %.

Bestimmungen nach der Schleimsäure-Methode²⁾.

5 ccm Lösung des Markhydrolysates werden mit 60 ccm Salpetersäure (d 1.15) versetzt und die Mischung auf dem Wasserbad auf 20 g eingedampft. Dann setzt man 500 mg reine Schleimsäure zu und läßt 48 Stdn. bei 15—18° stehen. Die letzten Stunden muß eine Temperatur von 15° genau eingehalten werden. Den Niederschlag filtriert man durch ein Glasfilter, das vorher sorgfältig mit Salpetersäure ausgewaschen wurde. Man wäscht 4-mal mit je 5 ccm kalt gesättigter Schleimsäure-Lösung, schließlich mit 5 ccm Wasser nach und trocknet bei 100°. Der gewogene Rückstand wird verascht. Der Wert der gebildeten Schleimsäure wird erhalten, wenn man vom Gewicht des gesamten Niederschlages das Gewicht der Asche und die 500 mg Schleimsäure abzieht.

Da kein Umrechnungsfaktor von Schleimsäure auf Galakturonsäure vorhanden war, wurden 15, 25, 50, 100 und 200 mg reine Galakturonsäure³⁾ mit Salpetersäure nach dem angegebenen Verfahren zu Schleimsäure oxydiert.

¹⁾ Dargestellt nach Ehrlich u. Schubert, B. 62, 2013 [1929].

Es wurden erhalten:

Aus 15 mg Galakturonsäure	—	5.0*) mg Schleimsäure	
25 mg	"	0.5 mg	"
50 mg	"	14.5 mg	"
100 mg	"	44.0 mg	"
200 mg	"	102.7 mg	"

*) Dabei wurden auch negative Werte erhalten, s. dazu A. W. van der Haar^{2).}

Die Werte wurden gegeneinander graphisch aufgetragen und aus der erhaltenen Geraden die aus dem Markhydrolysat ermittelten Schleimsäurewerte auf Galakturonsäure umgerechnet.

Sonnenblume: 0.6320 g Sbst.: 31.5 mg Schleimsäure = 78.0 mg Galakturonsäure = 12.34 %.

Tabak: 0.7290 g Sbst.: 41 mg Schleimsäure = 94.0 mg Galakturonsäure = 12.89 %.

2) Analyse der Stengel.

Die von unverholzten Anteilen befreiten Stengel wurden zunächst längere Zeit an der Luft getrocknet, um Fäulnis und Schimmelbildung zu vermeiden.

Cellulose-Bestimmung nach Kürschner^{7).}

Sonnenblume: 1.852 g Sbst.: 0.7437 g ungelöst.

Cellulose + Pentosan = 40.16 %.

— Pentosan = 5.72 %.

Reincellulose = 34.44 %.

Tabak: 1.864 g Sbst.: 0.7428 g ungelöst.

Cellulose + Pentosan = 39.85 %.

— Pentosan = 4.78 %.

Reincellulose = 35.07 %.

Lignin-Bestimmung mit 65-proz. Schwefelsäure.

Sonnenblume: 0.9260 g Sbst.: 0.2184 g Lignin = 23.6 %.

Tabak: 0.9233 g Sbst.: 0.2142 g Lignin = 23.2 %.

Uronsäure-Bestimmungen in den Stengeln nach Lefèvre.

Sonnenblume: 0.6514 g Sbst.: 0.01535 g CO₂ = 10.39 %.

Tabak: 0.5057 g Sbst.: 0.01140 g CO₂ = 9.94 %.

Uronsäure-Bestimmungen im Hydrolysat der Stengel.

Die Hydrolyse der Stengel wird wie beim Mark angegeben durchgeführt.

a) Bestimmung nach Lefèvre.

Sonnenblume: 0.9260 g Sbst.: 0.01556 g CO₂ = 7.41 %.

Tabak: 0.9320 g Sbst.: 0.01550 g CO₂ = 7.33 %.

b) Nach der Schleimsäure-Methode.

Sonnenblume: 0.9260 g Sbst.: 3.0 mg Schleimsäure = 18.6 mg Galakturonsäure = 2.01 %.

Tabak: 0.9320 g Sbst.: 1.5 mg Schleimsäure = 22.0 mg Galakturonsäure = 2.36 %.

⁷⁾ K. Kürschner u. A. Hoffer, Chem.-Ztg. 55, 161, 182 [1931].

3) Extraktion der Stengel mit Methanol.

Die an der Luft getrockneten und in feine Streifen zerkleinerten Stengel werden im Soxhlet-Apparat 48 Std. extrahiert. Den alkohol. Extrakt dampft man im Vak. auf 50 ccm ein. Aus der konz. Lösung scheidet sich bei Sonnenblume schon etwas einer Polysaccharid-Fraktion, die infolge ihrer relativ großen Kettenlänge in Alkohol schwer löslich ist, aus. Bei Tabak wird dieser Stoff nicht erhalten.

Die konz., alkohol. Lösung wird in Wasser gegossen und der ausgefällte, hellbraune Stoff abfiltriert. Das wäsr. Filtrat engt man im Vak. stark ein, löst den Rückstand in wasserhaltigem Methanol und versetzt die Lösung mit der 5-fachen Menge Aceton. Es fällt eine pulverförmige Polysaccharid-Fraktion aus. Die Lösung wird im Vak. vollständig eingedampft. Man erhält einen dunkelbraunen Zucker-Sirup. Im einzelnen wurden die in Tafel 5 angegebenen Werte erhalten:

Tafel 5.

Fraktion	Menge in % der Stengel	Methoxyl- geh. %	1 g Sbst. ^{a)} = ccm $n/10$ - J_2 -Lösung
Sonnenblumen-Methanolextrakt			
Polysaccharid-Fraktion (in Alkohol schwer löslich)	1.0	0.74	19.46
Lignin-Fraktion (in Wasser un- löslich)	1.3	10.90	—
Polysaccharid-Fraktion (Aceton- fällung)	2.5	1.00	32.41
Zucker-Sirup	2.55	—	33.90
Zusammen	7.35	—	—
Tabak-Methanolextrakt			
Lignin-Fraktion	1.7	9.29	—
Polysaccharid-Fraktion (Aceton- fällung)	0.9	1.02	33.87
Zucker-Sirup	8.75	—	34.98
Zusammen	11.35	—	—

4) Extraktion der Stengel mit Alkali.

Die in dünne Streifen geschnittenen Stengel werden mit der 10-fachen Menge 4-proz. Natronlauge versetzt, das Gefäß evakuiert und einige Tage stehengelassen. Nach Abfiltrieren des dunklen Extraktes und Nachwaschen mit Wasser werden die Stengel nochmals in gleicher Weise mit frischer Lauge behandelt und nach einigen Tagen die dann nur noch schwach gefärbte Lösung abgetrennt.

Die so behandelten Stengel sind so stark aufgeweicht, daß sie sich in einem kräftigen Aufschlagapparat zu einem hellgelben Stoffbrei zerfasern lassen. Die Masse wird abfiltriert und mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen, schließlich mit Wasser ausgekocht.

Die alkalischen Extrakt-Lösungen säuert man mit Milchsäure an, filtriert die voluminöse Fällung ab und wäscht gut nach. Der mit Methanol

^{a)} Titration der Reduktionswerte nach Willstätter-Schudel, B. 51, 780 [1918].

ausgekochte Niederschlag liefert ein aus Polysacchariden bestehendes hellgraues Pulver, die alkohol. Lösung gibt nach dem Eindampfen ein hellbraunes Pulver von Lignin mit hohem Methoxylgehalt.

Die milchsaure Lösung dampft man im Vak. zum Sirup ein und versetzt diesen mit viel Methanol. Es fällt ein helles Polysaccharid-Gemisch aus, das filtriert und nach Lösen in wenig Wasser mit Methanol wieder gefällt wird. Der Niederschlag muß mit Methanol getrocknet werden, da man sonst harte Massen erhält, die sich nicht pulvern lassen (Tafel 6).

Tafel 6.

Fraktion	Menge in % der Stengel	Methoxyl- geh.	1 g Sbst. ⁸⁾ = ccm $n/_{10}$ - J_2 -Lösung
Sonnenblumen-Alkaliextrakt			
Milchsäurefällung:			
a) alkoholunlöslich	5.3	1.38	15.84
b) alkohollöslich	2.9	17.82	—
Methanolfällung	25.6	—	12.32
Zusammen	33.8		
Tabak-Alkaliextrakt			
Milchsäurefällung:			
a) alkoholunlöslich	2.5	1.21	12.17
b) alkohollöslich	3.0	17.43	—
Methanolfällung	28.0	—	4.33
Zusammen	33.5		

5) Extraktion der Stengel mit Methanol und Alkali.

Die mit Methanol behandelten Stengel werden mit 4-proz. Natronlauge, wie unter 4 angegeben, extrahiert und die alkal. Lösungen in derselben Weise aufgearbeitet (Tafel 7).

Tafel 7.

Fraktion	Menge in % der Stengel	Methoxyl- geh. %	1 g Sbst. ⁸⁾ = ccm $n/_{10}$ - J_2 -Lösung
Sonnenblumen-Alkaliextrakt nach Methanolbehandlung			
Milchsäurefällung:			
a) alkoholunlöslich	4.8	—	14.06
b) alkohollöslich	1.7	16.52	—
Methanolfällung	20.0	—	12.01
Zusammen	26.5		
Tabak-Alkaliextrakt nach Methanolbehandlung			
Milchsäurefällung:			
a) alkoholunlöslich	0.7	—	13.82
b) alkohollöslich	1.1	17.18	—
Methanolfällung	20.8	—	3.41
Zusammen	22.6		

6) Abbau des Lignins zu methylierten Phenolcarbonsäuren.

Herstellung des Lignins: Man schneidet die getrockneten Stengel in dünne Streifen und extrahiert zuerst mit Methanol, dann mit 4-proz. Natronlauge bei 20°. Durch diese Behandlung sind die Stengel so weich geworden, daß sie sich leicht (z. B. im Kollergang) zu einem feinen Brei zermahlen lassen. Man filtriert ab, wäscht gut nach und trocknet die Masse mit Alkohol.

100 g der so vorbereiteten und fein vermahlenen Stengel werden mit 3 l eines Gemisches von konz. Salzsäure und konz. Phosphorsäure (3:1) versetzt⁴⁾. Um die Luft aus der Stengelmasse zu vertreiben, wird diese zunächst mit einem Teil der Phosphorsäure übergossen und das Gemisch im Vakuumexsiccator evakuiert. Die so erhaltene, gequollene Masse setzt man zu der konz. Salzsäure und dem Rest der Phosphorsäure zu und läßt unter öfterem Durchschütteln 48 Stdn. stehen.

Die dunkle Mischung filtriert man durch eine Jenaer Glasfilternutsche 25 G 1 ab und kocht den Rückstand mit viel Wasser aus. Zuletzt wird noch mit etwas verd. Ammoniak versetzt, filtriert und nochmals mit Wasser lange ausgekocht. Die in einer Ausbeute von 17—19% erhaltenen Lignine besaßen folgende Methoxylgehalte:

Sonnenblumen-Lignin: 0.04495 g Sbst.: 16.15 ccm n_{10} -Na₂S₂O₃ = 18.57 % OCH₃.

Tabak-Lignin: 0.04156 g Sbst.: 14.83 ccm n_{10} -Na₂S₂O₃ = 18.45 % OCH₃.

Abbau des Lignins: 5 g Lignin werden mit 90 g Ätzkali und 33 g Wasser bei 180° 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Man gießt die Lösung von dem dunklen Rückstand ab, löst diesen in Wasser und fügt zu dieser Lösung die abgegossene Flüssigkeit hinzu. Die so erhaltene, klare Lösung versetzt man bei 60° unter Röhren tropfenweise mit Dimethylsulfat, bis die Lösung sauer geworden ist. Man setzt noch etwas Alkali zu und röhrt 2 Stdn. weiter. Dann säuert man die Lösung an und filtriert das ausgefallene Methylprodukt ab. Die Lösung schüttelt man mit Essigester aus, dampft den Extrakt ein und fügt den Rückstand zu den festen Methylprodukten. Die gesamte methylierte Masse versetzt man mit Aceton und gießt die Lösung unter starkem Röhren in Wasser ein. Dann wird vorsichtig erwärmt und die Lösung 1 Stde. unter kräftigem Röhren erhitzt. Auf diese Weise erhält man nach Abdampfen des Acetons das Methylprodukt in feiner Verteilung.

Man gibt zu dem acetonfreien Produkt in Anteilen von 2 g Kaliumpermanganat zu. Nach einem Verbrauch von 12—14 g Permanganat auf 5 g Lignin kann die Oxydation abgebrochen werden. Man filtriert vom Mangandioxyd ab und löst dieses in Schwefliger Säure. Das Schwefeldioxyd wird durch Auskochen vertrieben, die Lösung ausgeäthert und zu dem Ätherextrakt aus der angesäuerten Oxydationslösung gegeben. Die vereinigten Ätherextrakte dampft man bis auf 50 ccm ein und vertreibt den Rest des Äthers bei 20° im Vakuumexsiccator. Man erhält einen hellgelben Sirup, der z. Tl. krystallin erstarrt. Bei Zusatz von einigen Tropfen Acetonitril wird das die Krystalle umhüllende Öl dünnflüssig und kann durch Filtration abgetrennt werden.

Man kocht zunächst das mit Acetonitril gereinigte Rohsäure-Gemisch mit Benzol mehrmals aus und filtriert jeweils in der Kälte ab. Ungelöst bleibt ein Gemisch von Dehydrodiveratumsäure und Isohemipin-

säure. Die beiden Säuren trennt man durch Behandeln mit kaltem Aceton, in dem sich die Isohemipinsäure löst. Beide Säuren wurden durch Überführung in die Methylester mittels Diazomethans und deren Mischschmelzpunkt mit synthetischen Stoffen identifiziert.

Die Benzollösungen hinterlassen nach Abdampfen Krystalle, die noch etwas Öl enthalten. Man setzt wieder einige Tropfen Acetonitril zu, filtriert und erhält so reine Veratrumsäure. Diese zeigt einen Schmp. von 175—178°, nach Umkristallisieren aus Wasser einen Schmp. von 180°. Mischschmelzpunkt mit synthetischer Veratrumsäure zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Im einzelnen wurden erhalten:

Aus 5 g Sonnenblumen-Lignin: 0.95 g Ätherextrakt, 0.62 g Rohsäure-Gemisch = 12.4%, 0.03 g Isohemipinsäure = 0.6%, 0.40 g Veratrumsäure = 8.0%.

Aus 5 g Tabak-Lignin: 1.15 g Ätherextrakt, 0.85 g Rohsäure-Gemisch = 17.0%, 0.115 g Dehydrodiveratrumsäure = 2.3%, 0.20 g Isohemipinsäure = 4.0%, 0.34 g Veratrumsäure = 6.8%.

129. Hermann Leuchs und Hans-Joachim Teuber: Über Brucin-9-essigsäure und Brucin-9-nitril (Über Strychnos-Alkaloide, 116. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 15. Mai 1942.)

Während das *ps*-Dihydrobrucin mit Acetanhydrid zum größten Teil in Dihydrobrucin-9-essigsäure¹⁾ nach der Teilformel :N.C(OH) → :N.C.CH₂.CO₂H übergegangen war, erhielt man so aus *ps*-Brucin selbst nur die *N*-Acetyl-Verbindung nach :N.C(OH) → :NH.CO → CH₃CO.N:CO. Auch bei neuen Versuchen, bei denen man die Aminosäure mit Lauge oder Mineralsäure der Chloroformlösung des nicht salzbildenden Acetyl-Derivats zu entziehen versuchte, konnte die Säure nicht nachgewiesen werden. Ihre Gewinnung gelang nur nach dem zweiten Verfahren, dem der Kondensation des Alkaloids mit Malonsäure in Eisessiglösung: :N.C(OH) → :N.C.CH(CO₂H)₂ → :N.C.CH₂.CO₂H + CO₂. Die Brucin-9-essigsäure schied man als Perchlorat C₂₅H₂₈O₆N₂, HClO₄ ab, aus dem man die freie Aminosäure nach Zugabe von *n*-Acetat durch Chloroform ausziehen konnte. Man erhielt sie in neutral reagierenden Krystallen, die sich in Wasser ziemlich leicht lösten und stark links drehten. Von Derivaten wurde der Methylester dargestellt und als Perchlorat isoliert, ferner das Hydrochinon C₂₃H₂₄O₆N₂, HClO₄, während das mit Salpetersäure zunächst entstehende rote *o*-Chinon nicht krystallisiert abgeschieden werden konnte und erst nach der Reduktion mit Schwefliger Säure die erwähnten farblosen Krystalle lieferte. Durch stärkere Einwirkung von 3-*n*. HNO₃ und HClO₄ ging das rote Chinon in das ockerfarbene Nitrochinon-hydrat C₂₃H₂₃O₉N₃, HClO₄ über, ein Salz, das ziemlich leicht löslich mit Schwefliger Säure schwer lösliche schwarzoalte Blättchen des Nitrohydrochinon-hydriats C₂₃H₂₅O₉N₃, HClO₄ lieferte.

¹⁾ B. 75, 168 [1942].