

## Zur Chemie der Pflanzenzellmembranen.

I. Abhandlung.

Von

E. Schulze, E. Steiger und W. Maxwell<sup>1)</sup>).

(Aus dem agricultur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)  
(Der Redaction zugegangen am 13. September 1889.)

Unsere Kenntnisse über die chemischen Bestandtheile der Pflanzenzellmembranen sind bekanntlich noch lückenhaft. Nach dem Verhalten gegen gewisse Reagentien unterscheiden die Botaniker mehrere Arten von Zellmembranen; die Frage nach der chemischen Zusammensetzung derselben lässt sich aber zur Zeit nicht vollständig beantworten. So wissen wir denn auch nicht, ob dasjenige, was nach Abrechnung der sog. inkrustirenden Substanzen und der eingelagerten Mineralstoffe von den Zellwandungen übrig bleibt, nur aus Cellulose besteht und ob die letztere eine einheitliche Substanz ist oder nicht.

Diese letzteren, in der Diskussion schwer zu trennenden Fragen werden in einigen vor Kurzem erschienenen Abhandlungen berührt, so z. B. in denjenigen Wieler's<sup>2)</sup> und Hoffmeister's<sup>3)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Berichterstatter: E. Schulze.

<sup>2)</sup> A. Wieler. Analysen der Jungholzregion von *Pinus silvestris* und *Salix pentandra* nebst einem Beitrag zur Methodik der Pflanzenanalyse. Landw. Versuchsstationen, Bd. 32, S. 307—364.

<sup>3)</sup> W. Hoffmeister. Die Rohfaser und die Formen der Cellulose. Landw. Jahrbücher, Bd. 17 (1888), S. 239—266. Eine vorläufige Mittheilung ist vom Verfasser in den Landw. Versuchsstationen, Bd. 33, S. 153—159 publicirt worden.

Wieler erwähnt auf Seite 343 und 344 seiner Abhandlung, dass aus den Pflanzenzellmembranen durch 1 $\frac{0}{00}$ ige Natronlauge eine Substanz gelöst werde, welche man als Metarabinsäure bezeichne, durch stärkere Natronlauge eine andere, nämlich das Holzgummi. Auf Grund seiner Untersuchungen hält er es aber für möglich, dass diese Substanzen durch die Natronlauge «auf Kosten der Cellulose gelöst werden», dass sie also gar nicht chemisch verschieden von Cellulose sind, dass letztere aber in verschiedenen physikalischen Modificationen auftritt, deren Widerstandsfähigkeit gegen verdünnte Natronlauge und gegen andere Lösungsmittel eine ungleiche ist. «Vergegenwärtigt man sich», so sagt Wieler, «dass jede Membran etwas werdendes ist, dass sie erst allmählig durch die Thätigkeit der Zelle aufgebaut wird, so hat es nichts Widersinniges, anzunehmen, dass jedes Cellulosetheilchen verschiedene Metamorphosen durchläuft, bis es seine definitive Ausgestaltung erhält. Dann kann es nicht überraschen, in jeder Membran, d. h. in jedem Gewebe alle drei Körper (sc. Cellulose, Holzgummi und Metarabinsäure) anzutreffen. Auch im abgestorbenen Gewebe müssen sie sich finden, denn es braucht die Metamorphose in die Cellulose nicht bei dem Tode der Zelle vollendet gewesen zu sein. Sucht man aber den Unterschied der drei Substanzen nicht in chemischen Eigenschaften, sondern im physikalischen Aufbau, so wird man zu der folgenden Auffassung gelangen. Denkt man sich, dass die Micellen sich zu immer grösseren Micellverbänden vereinigen, so wird die Festigkeit der Membran steigen und die Löslichkeit gegen Alkalien sich verringern. Es bezeichnen dann die Metarabinsäure und die Cellulose die Endpunkte dieser Reihe. Es wird jene bereits durch 1 $\frac{0}{00}$  NaOH, diese gar nicht durch Natronlauge gelöst. Zwischen beiden steht das Holzgummi mit seiner Löslichkeit in 10 $\frac{0}{0}$  Lauge. Je nach der Natur der Gewebe werden die verschiedenen Körper vorherrschen und dadurch wesentlich den Festigkeitsgrad der Membran bedingen.»

Die Resultate, zu welchen Hoffmeister gelangt, decken sich zum Theil mit den von Wieler erhaltenen. Nach einem

Verfahren, welches dem von F. Schulze zur Cellulosebestimmung angewendeten ähnlich ist<sup>1)</sup>, hat Hoffmeister aus verschiedenen Pflanzensubstanzen annähernd reine, von den inkrustirenden Stoffen freie Cellulose dargestellt. Er hat nun gefunden, dass dieselbe an Natronlauge beträchtliche Substanzmengen abgibt; schon durch 1procentige Natronlauge wird in vielen Fällen ziemlich viel gelöst, mehr noch durch stärkere Lauge. Die gelösten Substanzen lassen sich durch Zusatz von Salzsäure und Alkohol wieder ausfällen; man erhält sie so als weisse Massen, welche in den Reactionen mit Cellulose übereinstimmen. Auf Grund seiner Untersuchungen erklärt Hoffmeister, dass es möglich sei, die Cellulose durch Einwirkung von kalter Natronlauge verschiedener Stärke in verschiedene «Formen» zu zerlegen. Zu den «löslichen Formen» der Cellulose gehört nach ihm auch das Holzgummi.

Wieler und Hoffmeister stimmen also darin überein, dass man unter Cellulose nicht einen einheitlichen Körper zu verstehen hat. Wieler glaubt die von ihm gemachten Beobachtungen durch die Annahme erklären zu können, dass die Cellulose in mehreren physikalisch verschiedenen Modificationen auftreten kann; doch erklärt er auf S. 348. seiner Abhandlung es auch für nicht unmöglich, dass das Cellulosegerüst der Zellhäute aus mehreren chemisch verschiedenen Substanzen bestehe<sup>2)</sup>. Hoffmeister spricht von verschie-

<sup>1)</sup> Hoffmeister behandelt die möglichst fein zerkleinerte und entfettete Pflanzensubstanz bei Zimmertemperatur mit Salzsäure von 1,03 spec. Gewicht (in der Regel 6 Th. Salzsäure auf 1 Th. Substanz) unter Zusatz von chlorsaurem Kalium. Nachdem die Masse durch alle Theile hellgelb geworden ist, wird sie auf's Filter gebracht, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, hierauf bei Wasserbadhitze mit verd. Ammoniak behandelt, dann noch einmal ausgewaschen.

<sup>2)</sup> Dass die Existenz verschiedener Modificationen der Cellulose schon früher von verschiedenen Forschern, so z. B. von B. Frank (Pringsheim's Jahrbücher, Bd. 5, S. 197) angenommen worden ist, soll hier nur beiläufig erwähnt werden. Es würde uns viel zu weit führen, wenn wir näher auf die in dieser Hinsicht in früher publicirten Abhandlungen sich findenden Angaben eingehen wollten.

denen Formen der Cellulose; ob zwischen denselben in chemischer Hinsicht Constitutionsunterschiede bestehen, ist eine Frage, welche er offen lässt, weil seine bisherigen Untersuchungen sich nicht auf dieselbe beziehen.

Im gegenwärtigen Augenblick liegen nun aber Untersuchungen vor, deren Ergebnisse es möglich machen, in der Beantwortung der oben aufgeworfenen und in den Abhandlungen Wieler's und Hoffmeister's erörterten Fragen einen Schritt vorwärts zu gehen. Zunächst ist darauf hinzuweisen, dass nach Koch<sup>1)</sup> das Holzgummi, erhalten durch Extraction mittelst Natronlauge aus dem nicht zuvor von den inkrustirenden Substanzen befreiten Holzgewebe<sup>2)</sup>, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure den Holzzucker (Xylose) liefert — eine Zuckerart, welche zweifellos verschieden von Dextrose ist<sup>3)</sup>. Da nun die Cellulose beim Erhitzen mit Schwefelsäure nach Flechsig<sup>4)</sup> Dextrose liefert, so muss man annehmen, dass die Cellulose und das aus dem oben genannten Material dargestellte Holzgummi chemisch verschieden sind.

Ferner aber finden sich in den Zellmembranen der Pflanzensamen neben Cellulose, welche wir vom chemischen Standpunkt aus nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen als ein Anhydrid der Dextrose<sup>5)</sup> zu betrachten haben, noch mehrere andere Kohlenhydrate (Anhydride anderer Glycosen) vor. Den Beweis dafür liefern, ausser einer der neuesten Zeit

<sup>1)</sup> Berichte d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 20, S. 145; ausführlicher in der Pharmaceutischen Zeitschrift für Russland, 1886, S. 683 und 768.

<sup>2)</sup> Sind die inkrustirenden Substanzen zuvor entfernt worden, so löst Natronlauge nach Koch's Untersuchungen einen beträchtlichen Antheil der Cellulose auf.

<sup>3)</sup> Was durch die Untersuchung von Tollens und Wheeler bestätigt worden ist (Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 22, S. 1046).

<sup>4)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 7, S. 523. Allerdings hat Flechsig nur nachgewiesen, dass aus Baumwoll-Cellulose Dextrose entsteht. Es dürfte wünschenswerth sein, den Versuch noch mit Cellulose anderer Herkunft zu machen.

<sup>5)</sup> Als ein polymeres Anhydrid, insofern Cellulose =  $n(C_6H_{10}O_5)$  ist.

angehörenden Arbeit von R. Reiss<sup>1)</sup>, die Untersuchungen, über welche wir im Folgenden ausführlicher berichten, nachdem über einige Theile derselben früher schon kurze Mittheilungen gemacht worden sind<sup>2)</sup>).

Den Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen bildeten Beobachtungen, welche schon vor mehreren Jahren an den Samen von *Lupinus luteus* von uns gemacht wurden. In diesen Samen fanden wir eine in Wasser unlösliche Substanz vor, welche beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Galactose und bei der Oxydation mittelst Salpetersäure Schleimsäure liefert. Diese in den Zellmembranen enthaltene Substanz, welche als Paragalactin oder Paragalactan<sup>3)</sup> bezeichnet werden kann, muss für verschieden von Cellulose erklärt werden: denn aus der letzteren hat man bis jetzt weder Schleimsäure noch Galactose darstellen können.

<sup>1)</sup> Berichte d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 22, S. 609. Die Resultate dieser Untersuchung, über welche bis jetzt nur eine kurze Mittheilung vorliegt, sollen w. u. noch besprochen werden. Es ist hier noch zu erwähnen, dass schon frühere Angaben eine eigenthümliche Zusammensetzung der verdickten Zellmembranen mancher Samen beweisen. So werden z. B. nach B. Frank (Pringsheim's Jahrbücher, Bd. 5, S. 176) bei *Tropaeolum majus* und bei den Primulaceen die verdickten Wandungen der Cotyledonar-Zellen schon durch Jod allein blau gefärbt. Dass die Substanz, deren Vorhandensein dieses Verhalten der Zellhäute bedingt und welche als Amyloid bezeichnet wird, von Cellulose chemisch verschieden ist, dürfte doch wohl anzunehmen sein. Ferner vergleiche man die neueren Angaben über die Schleimmembranen. Wir verweisen auf die Abhandlung H. Nadelmann's in den Berichten der D. Botan. Gesellschaft, 1889, S. 248, in welcher auch Angaben Tschirch's citirt sind.

<sup>2)</sup> Wir verweisen auf folgende Mittheilungen: E. Schulze und E. Steiger, über Paragalactin, Berichte d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 20, S. 290; E. Schulze, zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der Pflanzenzellmembranen, ebendasselbst, Bd. 22, S. 1192.

<sup>3)</sup> In unserer ersten Mittheilung (l. c.) haben wir diese Substanz als «Paragalactin» bezeichnet, in der Meinung, dass die Endung «an» für die dextrinartigen Kohlenhydrate reservirt werden solle. Da aber Tollens in seinem Handbuch der Kohlenhydrate dem Namen Paragalactan den Vorzug gegeben hat, so adoptiren wir denselben. Auch hinsichtlich der Bezeichnung der übrigen Kohlenhydrate schliessen wir uns dem genannten Autor an.

Ferner aber wird das Paragalactan schon durch Erhitzen mit Säuren von sehr geringer Concentration, welche Cellulose, z. B. diejenige des schwedischen Filtrirpapiers, kaum angreifen, in Zucker übergeführt.

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass ähnliche Stoffe noch in manchen anderen Pflanzensamen sich vorfinden. Da dieselben im Allgemeinen wenig charakteristische Eigenschaften besitzen und sich nicht unverändert von der Cellulose trennen lassen, so haben wir über ihre Beschaffenheit uns vorzugsweise dadurch Aufschluss zu verschaffen gesucht, dass wir die Zuckerarten, welche sie beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren liefern, sowie andere Umwandlungsproducte untersuchten. Dabei haben uns die Methoden, welche wir den Arbeiten von Tollens und dessen Schülern verdanken, in mehrfacher Beziehung sehr gute Dienste geleistet.

Im Nachfolgenden berichten wir nur über denjenigen Theil unserer Untersuchungen, welche die Schleimsäuregebenden Objecte betrifft. In einer zweiten Abhandlung werden wir Mittheilungen über eine in den Zellmembranen der Weizen- und Roggenkörner sich vorfindende Substanz machen, welche ähnliche Eigenschaften besitzt, wie das Paragalactan, aber weder Schleimsäure noch Galactose liefert.

Auf die Beziehungen unserer Versuchsergebnisse zu den von Wieler und Hoffmeister erhaltenen, sowie zu den von den Genannten ausgesprochenen Anschauungen werden wir am Schluss unserer Abhandlung noch zurückkommen.

Es sei hier noch erwähnt, dass der Antheil W. Maxwell's an diesen Untersuchungen in der Prüfung einer Anzahl von Pflanzensamen auf Schleimsäuregebende Kohlenhydrate besteht; die übrigen chemischen Arbeiten wurden von E. Schulze und E. Steiger ausgeführt, mit Ausnahme einiger Bestimmungen, welche wir der Gefälligkeit des Herrn Dr. Gaspar verdanken. Die mikroskopischen und mikrochemischen Untersuchungen sind theils auf unsere Bitte von Herrn Professor C. Cramer in Zürich, theils unter gefälliger Unterstützung des Genannten von E. Steiger ausgeführt worden.

Wir beginnen damit, die an Lupinensamen gemachten Beobachtungen mitzutheilen, welche den Ausgangspunkt für die ganze Untersuchung bildeten<sup>1)</sup>.

Wenn man den Rückstand, welcher bei Behandlung entschälter und fein gepulverter Lupinensamen mit Aether, Alkohol und Wasser übrig bleibt, kurze Zeit mit stark verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure kocht, so erhält man eine zuckerreiche, die Fehling'sche Flüssigkeit stark reducirende Lösung. Die Vermuthung lag nahe, dass dieser Rückstand, welcher kein Stärkmehl einschliesst<sup>2)</sup>, ein bis dahin noch unbekanntes Kohlenhydrat enthalte. Um über die Natur desselben Aufschluss zu erhalten, mussten wir vor Allem den bei jener Reaction entstehenden Zucker in einer zur näheren Untersuchung genügenden Quantität rein darzustellen suchen. Es liess sich aber erwarten, dass dabei der hohe Gehalt jenes Rückstandes an Eiweissstoffen hinderlich sein werde. Zur Beseitigung der letzteren boten sich zwei Wege dar: man konnte dieselben entweder durch verdünnte Kalilauge in Lösung bringen oder sie durch Verdauung mittels Pankreassecrêts beseitigen. Wir haben beide Verfahren probirt. Das zweite Verfahren ist insofern weniger bequem, als man für die Verarbeitung einer beträchtlichen Rohmaterialmenge eine grosse Quantität von Verdauungsflüssigkeit darstellen muss. In den meisten Versuchen haben wir daher den ersteren Weg eingeschlagen und verfahren dabei in folgender Weise:

<sup>1)</sup> Wir werden uns dabei der möglichsten Kürze befehligen und hin und wieder auf eine demnächst erscheinende grössere Abhandlung verweisen, in welcher die von E. Schulze und E. Steiger ausgeführten Untersuchungen über die stickstofffreien Reservestoffe der Lupinensamen zusammenfassend publicirt werden sollen. Die über das Paragalactan der Lupinensamen von uns gemachten Beobachtungen bilden aber einen so wichtigen Theil der hier publicirten Untersuchungen, dass wir uns nicht etwa darauf beschränken können, dieselben hier nur in den Grundzügen mitzutheilen und hinsichtlich aller Einzelheiten auf jene Abhandlung zu verweisen.

<sup>2)</sup> Dass die von uns verwendeten Lupinensamen frei von Stärkmehl waren, wurde durch eine mikroskopische Untersuchung bestätigt, welche Herr Professor C. Cramer auf unsere Bitte ausführte.

Die vom grössten Theil der Schalen befreiten<sup>1)</sup> und sehr feinpulverten Lupinensamen wurden zunächst mittels Aethers entfettet, dann bei niedriger Temperatur (im Eisschrank) zuerst mit 0,2procentiger, dann mit 0,5—1,0procentiger Kalilauge, schliesslich mit Wasser bis zum völligen Verschwinden der alkalischen Reaction extrahirt. Die rückständige Masse kochten wir in einem Glaskolben am Rückflusskühler mit verdünnter Schwefelsäure. Im ersten Versuch verwendeten wir 10procentige Säure und kochten nur eine halbe Stunde lang; später erhitzen wir eine Stunde lang mit 5procentiger Säure; weitere Versuche zeigten, dass man ohne Nachtheil die Concentration der Säure noch bedeutend verringern kann. Die nach Beendigung des Erhitzens vom Ungelösten abfiltrirten Flüssigkeiten wurden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und zur Vollendung der Verzuckerung noch 2 Stunden lang gekocht; dann befreiten wir sie durch Eintragen von überschüssigem Baryumcarbonat von der Schwefelsäure<sup>3)</sup> und ver-

<sup>1)</sup> Bei Ausführung unserer Untersuchung war uns eine schon vor langer Zeit von M. Siewert (Zeitschrift des landw. Vereins der Prov. Sachsen, 1868, S. 316, 1869, S. 75) gemachte Angabe unbekannt geblieben. Der Genannte hat schon nachgewiesen, dass der in Wasser unlösliche Theil der Lupinensamen beim Kochen mit 1procentiger Schwefelsäure eine beträchtliche Zuckermenge liefert. Die Substanz, aus welcher der Zucker sich bildet, bezeichnet Siewert als «verwerthbare Cellulose». Ueber die Beschaffenheit derselben hat er weitere Untersuchungen nicht angestellt; auch hat er nicht ermittelt, welche Zuckerart daraus entsteht.

<sup>2)</sup> Wenn man die grob zerschrotene Samen durch ein ziemlich weitmaschiges Sieb gehen lässt, so bleiben auf letzterem die Samenschalen grösstentheils zurück. Dieselben wurden entfernt, das durch das Sieb Gegangene auf einer Dreefs'schen Reibe in ein sehr feines Pulver verwandelt. Es sei übrigens bemerkt, dass die Entfernung der Samenschalen keineswegs als nothwendig bezeichnet werden kann, da keine Beyeise dafür vorliegen, dass dieselben Substanzen enthalten, welche für das Gelingen der oben beschriebenen Operationen hinderlich wären. Auch in den Samenschalen ist übrigens Paragalactan enthalten (man vgl. w. u.).

<sup>3)</sup> Da die vom Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit schwach alkalisch reagirte, so wurden einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure (bis zur neutralen Reaction) zugesetzt.



dunsteten sie im Wasserbade bei gelinder Wärme bis zum Syrup. Diesen Syrup kochten wir wiederholt mit absolutem Alkohol aus<sup>1)</sup>. Die alkoholische Lösung wurde eingedunstet, der Rückstand wieder mit heissem absolutem Alkohol behandelt. Nur ein Theil des Rückstandes löste sich auf; die Lösung lieferte bei langsamem Verdunsten krystallinische Ausscheidungen von Zucker, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt wurden. Den bei der Behandlung mit absolutem Alkohol ungelöst gebliebenen Theil des oben beschriebenen Rückstandes, welcher eine pulverige Beschaffenheit besass und der Hauptsache nach aus Zucker bestand<sup>2)</sup>, lösten wir in heissem Weingeist von circa 90 Volumprocent. Die Lösung wurde eingedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit durch Thierkohle entfärbt und sodann zur Syrupconsistenz verdunstet. Der Syrup verwandelte sich nach längerem Stehen in eine Krystallmasse. Die Krystalle wurden durch Aufstreichen auf eine Thonplatte von der Mutterlauge befreit, dann aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

Die in solcher Weise erhaltenen beiden Zuckerpräparate bestanden, wie aus der näheren Untersuchung derselben sich ergab, aus der gleichen Substanz, sie zeigten das gleiche Aussehen, den gleichen Schmelzpunkt und nahezu das gleiche Drehungsvermögen. Sie wurden daher vereinigt und sodann noch einmal aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

Der so gewonnene Zucker erwies sich als Galactose. Er krystallisirte aus verdünntem Weingeist in warzenförmigen Krystallgruppen, welche meist zu Krusten vereinigt waren. Die Krystalle schmolzen bei 161—162°; den gleichen Schmelzpunkt fanden wir für Galactose aus Milchzucker, welche durch

1) Die Anwendung von absolutem Alkohol für diesen Zweck ist jedoch nur zu empfehlen, wenn der Zuckersyrup nicht einen sehr hohen Concentrationsgrad besitzt. Anderenfalls verwendet man besser schwächeren Weingeist, welcher den Zucker leichter löst.

2) Es waren zweifellos kleine Zuckerkrystalle, welche sich aus der alkoholischen Lösung abgeschieden hatten und sich in absolutem Alkohol sodann nur unvollständig wieder lösten.

wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt worden war<sup>1)</sup>. Die wässrige Lösung der Krystalle reducirte beim Erwärmen die Fehling'sche Flüssigkeit. Zur Ermittlung des specifischen Drehungsvermögens diente ein mehrfach umkrystallisirtes Präparat des Zuckers. Die in einem Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat ausgeführte Bestimmung gab folgendes Resultat: Eine Lösung, welche in 100 ccm. 10,013 gr. Substanz enthielt, drehte nach längerem Stehen bei 15° C. im 200 mm.-Rohr 47,1° nach rechts. Daraus berechnet sich

$$[\alpha]_D = +81,37^\circ.$$

Nach den von Meissl<sup>2)</sup> ausgeführten Bestimmungen ist für eine 10procentige Galactose-Lösung bei 15°  $[\alpha]_D = +81,53^\circ$  — eine Zahl, welche der von uns gefundenen sehr nahe liegt. Ähnliche Zahlen sind von Tollens, Rindell und Scheibler gefunden worden<sup>3)</sup>. Für ein von uns aus Milchzucker dargestelltes Galactosepräparat fanden wir unter den gleichen Versuchsbedingungen  $[\alpha]_D = +81,01^\circ$ .

Die frisch bereitete Lösung unseres Zuckers besass ein stärkeres Drehungsvermögen; dasselbe verringerte sich beim Stehen der Lösung bis auf den angegebenen Betrag; der Zucker zeigte also Birotation.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure lieferte der Zucker eine reichliche Quantität von Schleimsäure. Dieselbe war schwer löslich in heissem Wasser, zeigte unter dem Mikroskop das gleiche Aussehen wie Schleimsäure aus Milchzucker oder aus Galactose und schmolz im Capillarröhrchen bei 210—211°.

<sup>1)</sup> In Uebereinstimmung damit stehen die Angaben, welche in Fittig's Lehrbuch der organischen Chemie, sowie von A. Müntz (Compt. rend., Bd. 94, S. 454) und E. Fischer (Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 20, S. 826) für den Schmelzpunkt der Galactose gemacht werden, während E. O. von Lippmann (Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 20, S. 1001) 168° angiebt.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chemie, N. F., Bd. 22, S. 100.

<sup>3)</sup> M. vgl. «Die Zuckerarten» von E. O. v. Lippmann, S. 84; Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 17, S. 668 und 1731.

Bei der Behandlung mit Brom liefert die Galactose bekanntlich Galactonsäure<sup>1)</sup>; dieselbe ist ausgezeichnet durch ein schwer lösliches Cadmiumsalz von der Formel  $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + H_2O$ . Es gelang uns, ein mit diesem Salz im Verhalten wie im Cadmiumgehalt übereinstimmendes Product zu erhalten, indem wir unseren Zucker in den vorgeschriebenen Gewichtsverhältnissen mit Brom und Wasser zusammenbrachten, die Flüssigkeit später vom überschüssigen Brom und von der bei der Reaction entstandenen Bromwasserstoffsäure befreiten und sodann mit Cadmiumcarbonat erhitzen. Die Cadmiumbestimmung gab folgendes Resultat:

0.1978 gr. Substanz gaben 0.0778 gr.  $CdSO_4$ .

	Berechnet für	Gefunden:
	$(C_6H_{11}O_7)_2Cd + H_2O$ :	
Cd	21.53	20.97 „

Schliesslich sei noch kurz erwähnt, dass unser Zucker mit Phenylhydrazin Verbindungen gab, welche mit den aus reiner Galactose von uns dargestellten Producten gleicher Art in den Eigenschaften übereinstimmten. Die eine derselben, das Phenylhydrazon, schied sich aus einer concentrirten kalten wässrigen Lösung des Zuckers nach Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin nach Verlauf von  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde aus; die andere, das Phenylsazon, wurde durch Erwärmen eines Gemisches der Zuckerlösung und einer mit Natriumacetat versetzten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin erhalten.

Die im Vorigen gemachten Angaben beweisen, dass der von uns erhaltene Zucker Galactose war. Ob neben derselben noch eine andere Zuckerart sich vorfand, ist eine Frage, auf welche wir w. u. zurückkommen werden. Hier wollen wir zunächst noch einen Versuch kurz erwähnen, in welchem die Eiweissstoffe nicht durch Behandlung der Lupinensamen mit kalter verdünnter Kalilauge, sondern durch Verdauung mittelst Pankreassecrets beseitigt wurden. Für diesen Versuch

<sup>1)</sup> Nach Barth und Hlasiwetz (Ann. der Chemie, Bd. 122, S. 96; und Bd. 155, S. 136) und Kiliani (Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 13, S. 2307, Bd. 17, S. 1551).

dienten 150 gr. schalenfreier entfetteter Lupinensamen. Die Behandlung mit Pankreas-Extract geschah nach den von Stutzer gegebenen Vorschriften. Den dabei verbliebenen Rückstand kochten wir mit 3procentiger Schwefelsäure. Die zuckerhaltige Lösung wurde ungefähr ebenso verarbeitet, wie die in den anderen Versuchen erhaltene. Sie war leicht zum Krystallisiren zu bringen. Der so gewonnene Zucker gab beim Erhitzen mit Salpetersäure eine reichliche Quantität von Schleimsäure. Demnach gelangt man auch auf diesem Wege recht gut zum Ziel.

Aus den im Vorigen gemachten Mittheilungen geht hervor, dass die Lupinensamen eine in Wasser unlösliche Substanz enthalten, welche beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren Galactose liefert. Da diese Substanz, welche wir als Paragalactan bezeichnen, sich nicht unverändert von der Cellulose trennen lässt, so ist es nicht möglich, ihre Elementarzusammensetzung direct zu ermitteln; auf ihre Eigenschaften kann man aber Rückschlüsse aus dem Verhalten machen, welches der bei Behandlung der entfetteten Lupinensamen mit verdünnter Kalilauge und Wasser übrig bleibende paragalactanhaltige Rückstand zeigt. Was wir darüber ermittelt haben, soll in Folgendem in möglichster Kürze mitgetheilt werden.

Wenn man den paragalactanhaltigen Rückstand mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,15 im Wasserbade erwärmt, so löst sich ein Theil davon unter Entwicklung gelbrother Dämpfe auf. Dunstet man die nach  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  stündiger Dauer des Erhitzens durch Glaswolle abfiltrirte Lösung auf  $\frac{1}{3}$  des Volumens ein und überlässt sie dann der Ruhe, so scheidet sich aus derselben Schleimsäure aus.

In der Wärme lässt sich das Paragalactan schon durch Mineralsäuren von sehr geringer Concentration in Lösung bringen. Als wir eine Portion des paragalactanhaltigen Rückstandes ca. 2 Stunden lang mit 1procentiger Salzsäure erhitzen, den filtrirten Extract zur Vollendung der Verzuckerung nach Zusatz von etwas mehr Salzsäure noch einige Stunden lang am Rückflusskühler kochten und sodann auf

den Zuckergehalt untersuchten, fanden wir darin ungefähr ebenso viel Zucker vor, wie in einem unter Anwendung weit stärkerer Salzsäure aus der gleichen Materialmenge dargestellten Extract<sup>1)</sup>.

Auch kalte 10procentige Salzsäure und heisse 10procentige Weinsäure-Solution wirkten lösend. Die vom Ungelösten abfiltrirten Flüssigkeiten gaben auf Zusatz von Weingeist weisse Fällungen. Die wässrige Lösung derselben reducirte nach dem Erhitzen mit Salzsäure stark die Fehling'sche Flüssigkeit.

Bei Behandlung des paragalactanhaltigen Rückstandes mit Diastaselösung war Zuckerbildung nicht zu constatiren. Als der genannte Rückstand mit Wasser übergossen und dann im Dampftopf ca. 2 Stunden lang einem Druck von  $1\frac{1}{2}$ —2 Atmosphären ausgesetzt wurde, löste er sich z. Th. auf<sup>2)</sup>. Die filtrirte Lösung reducirte nach dem Erhitzen mit Salzsäure die Fehling'sche Flüssigkeit. Dass Paragalactan in Lösung gegangen war, geht daraus hervor, dass die beim Eindunsten der Lösung zurückbleibende Substanz beim Erhitzen mit Salpetersäure Schleimsäure lieferte.

Beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure liefert der paragalactanhaltige Rückstand eine kirschrothe Flüssigkeit. In der Kälte tritt keine Färbung ein.

Als der paragalactanhaltige Rückstand 1—2 Stunden lang mit 5procentiger Kalilauge<sup>3)</sup> auf dem Wasserbade erhitzt

<sup>1)</sup> Dieses Resultat steht in Uebereinstimmung mit der von Siewert (l. c.) gemachten Angabe, dass die «verwerthbare Cellulöse» der Lupinensamen schon durch sehr verdünnte (1procentige) Schwefelsäure gelöst wird.

<sup>2)</sup> Ein in unserer vorläufigen Mittheilung in den Berichten der D. Chemischen Gesellschaft (l. c.) erwähnter Versuch, in welchem der paragalactanhaltige Rückstand in einem verschlossenen Eisenrohr im Wasserbade mit Wasser erhitzt wurde, gab ein abweichendes Resultat; es war keine in Zucker überführbare Substanz in Lösung gegangen. Wahrscheinlich war in diesem Versuch die Temperatur nicht hoch genug gewesen, um im Eisenrohr eine genügende Dampfspannung zu erzeugen.

<sup>3)</sup> Beim ersten Versuch verwendeten wir 10procentige Lauge. Später fanden wir, dass 5procentige Lauge ebenso gut verwendbar ist.

wurde, löste er sich zum Theil; die gelb gefärbte Lösung gab auf Zusatz von Weingeist eine flockig-gallertartige Fällung. Die letztere löste sich in heissem Wasser zu einer etwas schleimigen schlecht filtrirenden Flüssigkeit. Wir versetzten dieselbe wieder mit Weingeist. Das so erhaltene Präcipitat bildete, nachdem es unter absolutem Alkohol entwässert und dann über Schwefelsäure getrocknet worden war, eine wenig gefärbte leicht zerreibliche Masse, welche beim Verbrennen eine beträchtliche Aschenmenge hinterliess und wohl eine Kaliumverbindung war. Eine Portion derselben lösten wir wieder in heissem Wasser und versetzten die Lösung mit etwas Salzsäure und viel Weingeist. Das so erhaltene Präcipitat löste sich nicht vollständig wieder in Wasser auf. Unter absolutem Alkohol entwässert und dann über Schwefelsäure getrocknet, bildete es eine grauweisse zerreibliche Masse, welche nur eine minimale Stickstoffmenge enthielt, aber nicht frei von Aschenbestandtheilen war. Beim Erhitzen mit Salpetersäure lieferte es Schleimsäure. Diese Thatsache beweist, dass die Natronlauge Paragalactan gelöst hatte; es ist aber möglich, dass daneben etwas Cellulose in Lösung gegangen war<sup>1)</sup>. Eine andere Portion jener als Kaliumverbindung bezeichneten Substanz benutzten wir zur Darstellung einer Acetylverbindung nach dem Verfahren von Liebermann und Hörmann<sup>2)</sup>. Diese Verbindung war unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Mit den genannten Lösungsmitteln ausgewaschen und getrocknet, bildete sie eine grauweisse zerreibliche Masse, welche nur eine sehr geringe Aschenmenge einschloss. Die Elementaranalyse derselben gab folgende Resultate:

1. 0,6660 gr. bei 105° getrocknete Substanz (darin 0,0021 gr. Asche) gaben 1,2070 gr. CO<sub>2</sub> und 0,3380 gr. H<sub>2</sub>O.
2. 0,5560 gr. bei 105° getrocknete Substanz (darin 0,0017 gr. Asche) gaben 1,0090 gr. CO<sub>2</sub> und 0,2862 gr. H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> Nach neueren Angaben (m. vgl. die Einleitung) wird die Cellulose insbesondere dann von Natronlauge angegriffen, wenn sie frei von inkrustirenden Substanzen ist.

<sup>2)</sup> Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft, Bd. 11, S. 1619.

Diese Ergebnisse entsprechen der Formel  $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$ ,  
 hin, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet:	Gefunden <sup>1)</sup> :	
		I.	II.
C	50,00	49,58	49,64
H	5,55	5,65	5,73
O	44,45		

Es ist anzunehmen, dass die im Vorigen beschriebenen Producte, welche bei der Einwirkung von Wasser unter Druck, kalter Salzsäure, heisser Natronlauge etc. auf den paragalactanhaltigen Rückstand entstehen, sämmtlich schon Umwandlungsproducte des Paragalactans sind.

Schliesslich ist noch die Frage zu stellen, ob das Paragalactan beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren nur Galactose liefert. Diese Frage ist zu verneinen. Wir stützen uns dabei zunächst auf die Schleimsäure-Ausbeute, welche erhalten wurde, als wir den bei der Hydrolyse des paragalactanhaltigen Rückstandes gewonnenen Zuckersyrup unter möglichster Befolgung der von Tollens und seinen Mitarbeitern gegebenen Vorschriften mittelst Salpetersäure oxydirten. 100 Th. des in Syrup enthaltenen Zuckers lieferten dabei im Mittel 41,6 Th. Schleimsäure<sup>2)</sup>, während reine Galactose bei gleicher Behandlung bekanntlich ungefähr 75% Schleimsäure liefert. Es ist demnach anzunehmen, dass der Zuckersyrup neben Galactose noch eine andere Zuckerart enthielt; und zwar machen es die im Folgenden mitgetheilten Thatsachen höchst wahrscheinlich, dass dies ein zu den Penta-Glycosen (Arabinose, Xylose etc.) gehörender Zucker<sup>3)</sup> war.

<sup>1)</sup> Die Zahlen sind auf aschenfreie Substanz berechnet.

<sup>2)</sup> Da aus später noch zu erwähnenden Gründen der Zuckergehalt des Zuckersyrups nicht ganz genau bestimmt werden kann, so ist die obige Zahl nur als eine approximative anzusehen. In Betreff der analytischen Belege zu diesen Bestimmungen verweisen wir auf die früher erwähnte grössere Abhandlung.

<sup>3)</sup> Hier wie in früheren Fällen adoptiren wir die von Tollens gegebene Nomenclatur.

Nach den Untersuchungen von Tollens und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> geben sowohl die Zuckerarten der genannten Gruppe, als auch die Saccharo-Colloide<sup>2)</sup>, aus denen sie durch Hydrolyse entstehen, bei der Destillation mit Schwefelsäure viel Furfurol, während die übrigen Kohlenhydrate nur sehr geringe Mengen davon liefern. Um das Furfurol in wägbare Form überzuführen, versetzt man die durch fractionirte Destillation in geeigneter Weise auf ein geringes Volumen gebrachte furfurolhaltige Flüssigkeit mit Ammoniak; nach einiger Zeit scheidet sich Furfuramid ab, welches sodann abfiltrirt und im Exsiccator getrocknet wird. Bei solchem Verfahren erhält man nach Tollens und dessen Mitarbeitern nur bei Verarbeitung derjenigen Kohlenhydrate, welche viel Furfurol geben (Penta-Glycosen etc.), wägbare Quantitäten von Furfuramid.

Als wir 5 gr. des über Schwefelsäure getrockneten paragalactanhaltigen Rückstandes in der angegebenen Weise verarbeiteten, erhielten wir Furfuramid in beträchtlicher Quantität: dasselbe wog nach dem Trocknen im Exsiccator 0,1050 gr. = 2,1% der angewendeten Substanz.

Aus diesem Resultat ist zu schliessen, dass der paragalactanhaltige Rückstand ein unlösliches Kohlenhydrat einschliesst, welches bei der Hydrolyse Arabinose oder eine andere zu den Penta-Glycosen gehörende Zuckerart liefert.

Zu dem gleichen Schluss führt die w. o. schon mitgetheilte Beobachtung, dass der paragalactanhaltige Rückstand beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrothe Flüssigkeit liefert; denn diese Reaction kann nach Wheeler und Tollens<sup>3)</sup> «zur Erkennung von Arabinose- oder Xylose-, d. h. wohl Penta-Glycose-Gruppen» verwendet werden.

<sup>1)</sup> M. vgl. Stone und Tollens, Annalen der Chemie, Bd. 249, S. 230, sowie Wheeler und Tollens, Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 22, S. 1046.

<sup>2)</sup> M. vgl. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, S. 160.

<sup>3)</sup> Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 22, S. 1046.



Auf Grund der im Vorigen über das Verhalten des paragalactanhaltigen Rückstandes und über die aus demselben darstellbaren Producte gemachten Mittheilungen darf man es für wahrscheinlich erklären, dass das Paragalactan zu den nach der Formel  $C^6H^{10}O^5$  zusammengesetzten Kohlenhydraten gehört<sup>1)</sup>. Eine Entscheidung über die Formel lässt sich kaum geben, da man keine Mittel besitzt, um das Paragalactan unverändert von den neben ihm vorhandenen Substanzen zu trennen und für sich zu untersuchen. Nach der von Tollens gegebenen Eintheilung der Kohlenhydrate ist das Paragalactan zu den Saccharo-Colloiden zu rechnen. Bemerkenswerth ist, dass dasselbe bei der Hydrolyse Galactose und eine Penta-Glycose liefert. Man hat demnach anzunehmen, dass in der genannten Substanz Anhydride der Galactose und einer Penta-Glycose vereinigt sind:

Es braucht übrigens kaum gesagt zu werden, dass in den von uns gewonnenen Versuchsergebnissen nicht der sichere Beweis dafür liegt, dass das Paragalactan ein chemisch einfacher Körper ist. Jene Versuchsergebnisse würden sich auch mit der Annahme vereinigen lassen, dass der paragalactanhaltige Rückstand zwei leicht in Zucker überzuführende Kohlenhydrate enthält, von denen das eine Galactose, das andere eine Penta-Glycose liefert. Zur Entscheidung dieser Frage, welche übrigens für die in unserer Arbeit verfolgten Zwecke gar nicht von Bedeutung ist, fehlen uns zur Zeit die Mittel. Da die erstere Annahme die einfachere ist, so halten wir bis auf Weiteres an derselben fest und verstehen demnach unter der Bezeichnung «Paragalactan» eine Substanz, welche bei der Hydrolyse sowohl Galactose wie eine Penta-Glycose liefert.

Es ist nun noch darauf aufmerksam zu machen, dass der bei der Hydrolyse des paragalactanhaltigen Rückstandes

<sup>1)</sup> Da aber vielleicht den Anhydriden der Penta-Glycosen die Formel  $C^5H^8O^4$  zukommt (m. vgl. über diese Frage Tollens, Kohlenhydrate, S. 212), so ist es möglich, dass im Paragalactan zwei Atomcomplexe,  $C^6H^{10}O^5$  und  $C^5H^8O^4$ , vereinigt sind. Die Analyse der auf S. 241 beschriebenen Acetylverbindung entscheidet nichts, weil  $C^6H^7O^5$  ( $C^2H^3O$ )<sup>4</sup> die gleiche Elementarzusammensetzung hat, wie  $C^5H^8O^4$  ( $C^2H^3O$ )<sup>2</sup>.

erhaltene Zuckersyrup wahrscheinlich auch ein wenig Dextrose einschliesst. Denn es ist anzunehmen, dass die neben dem Paragalactan sich vorfindende Cellulose bei dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht völlig unangegriffen bleibt<sup>1)</sup>).

Dass trotz des Vorhandenseins einer Penta-Glycose, sowie einer geringen Dextrose-Menge aus jenem Zuckersyrup ohne Schwierigkeit reine Galactose gewonnen werden konnte, erklärt sich leicht daraus, dass von den bis jetzt bekannten Glycosen die Galactose diejenige ist, welche sich am schwersten in Weingeist wie in Wasser löst. Sie kann daher durch Umkrystallisiren verhältnissmässig leicht von anderen neben ihr sich vorfindenden Glycosen getrennt werden.

Was den Ort betrifft, an welchem das Paragalactan sich in den Lupinensamen vorfindet, so ist zu bemerken, dass es sowohl in den Cotyledonen, als in den Samenschalen enthalten ist. Wenn man den Rückstand, welcher bei Behandlung der fein gepulverten Samenschalen mit Aether, kalter verdünnter Kalilauge und Wasser übrig bleibt, mit stark verdünnter Schwefelsäure kocht, so entsteht eine zuckerhaltige Lösung, welche Schleimsäure liefert, wenn man sie nach dem Eindunsten mit Salpetersäure erhitzt. Da jener Rückstand nun ferner beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure eine rothe Flüssigkeit liefert, so ist anzunehmen, dass er Paragalactan enthält.

Dass das Paragalactan einen Bestandtheil der Zellwänden bildet, ergab sich aus einer von Herrn Prof. C. Cramer

<sup>1)</sup> Papiercellulose (d. h. schwedisches Filtrirpapier, welches mit kalter 1procentiger Schwefelsäure und Wasser ausgewaschen, dann getrocknet und zerkleinert worden war) wurde in den von Kühn, Aronstein und Schultze ausgeführten Versuchen durch halbstündiges Kochen mit  $1\frac{1}{4}$ procentiger Schwefelsäure fast gar nicht angegriffen; beim Kochen mit 5procentiger Schwefelsäure entstand eine geringe Zuckermenge; dieselbe betrug  $0,64\%$  der angewendeten Cellulose (m. vgl. Journal für Landwirthschaft, 1865, S. 304 u. 305). Diese Resultate wurden bestätigt durch E. Kern (ebendasselbst, 1876, S. 19); doch fand derselbe, dass die Papiercellulose weit stärker durch verdünnte Schwefelsäure angegriffen wird, wenn man sie zuvor mit  $1\frac{1}{4}$ procentiger Kalilauge gekocht hat.

auf unsere Bitte vorgenommenen mikroskopischen und mikrochemischen Untersuchung. Wenn man Schnitte aus den Cotyledonen der Lupinensamen, welche zuvor mit Aether, verdünnter Kalilauge und Wasser behandelt worden sind, mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so erleiden — wie unter dem Mikroskop zu erkennen ist — die verdickten Zellwände einen Substanzverlust; der übrig bleibende Theil der Zellwand, welcher durch Chlorzinkjod lebhaft blau gefärbt wird, löst sich dann sehr leicht in Kupferoxydammoniak, während dieses Reagens auf die nicht mit Säure behandelte Zellwandung kaum einwirkt. Dass der Effect, welchen das Erhitzen mit Säure auf das Aussehen und das Verhalten der Zellwandungen ausübt, auf die Auflösung des Paragalactans zurückzuführen ist, kann kaum bezweifelt werden.

Zu dem gleichen Resultat gelangt man, wenn man eine Probe des nach dem früher beschriebenen Verfahren aus den Lupinensamen dargestellten paragalactanhaltigen Rückstands in entsprechender Weise mikroskopisch untersucht.

Die Einwirkung des Kupferoxydammoniaks auf den paragalactanhaltigen Rückstand wurde auch makrochemisch untersucht. Dieser Rückstand wird, so lange er nicht mit einer Säure behandelt ist, von dem genannten Reagens nur sehr wenig angegriffen; die nach mehrtägiger Einwirkung des letzteren vom Ungelösten durch Glaswolle abfiltrirte Flüssigkeit gab auf Zusatz von Salzsäure nur eine sehr schwache Fällung. Der Rest dagegen, welcher nach mehrstündigem Kochen des paragalactanhaltigen Rückstands mit  $2\frac{1}{2}$  procentiger Salzsäure oder nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,1—1,15 übrig bleibt, löst sich leicht und fast vollständig in Kupferoxydammoniak<sup>1)</sup>; die Lösung gab

<sup>1)</sup> Aus leicht begreiflichen Gründen gelingt der Versuch nur dann gut, wenn die zur Darstellung des paragalactanhaltigen Rückstands verwendeten Lupinensamen äusserst fein zerrieben und durch Behandlung mit den früher genannten Extractionsmitteln möglichst sorgfältig von Fett, Eiweissstoffen etc. befreit worden waren. Auch ist es zweckmässig, die zur Verwendung kommenden Samen zuvor völlig von den Schalen zu befreien.

auf Zusatz von Salzsäure eine starke, flockig-gallertartige Fällung.

Diese Versuchsergebnisse lassen sich mit der Annahme vereinigen, dass die verdickten Wandungen der Cotyledonar-Zellen im Wesentlichen aus Paragalactan und Cellulose bestehen. Die letztere scheint durch das Vorhandensein des ersteren vor der Einwirkung des Kupferoxydammoniaks fast völlig geschützt zu werden. Hat man das Paragalactan durch Behandlung der Zellwandungen mit einer Säure entfernt, so löst sich die rückständige Cellulose in Kupferoxydammoniak auf.

Dass hier nicht zwei nur physikalisch verschiedene Modificationen eines und desselben Kohlenhydrats, sondern zwei ihrer chemischen Constitution nach verschiedene Körper vorliegen, lässt sich recht deutlich auch noch in folgender Weise zeigen: Erhitzt man den paragalaactanhaltigen Rückstand mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15, so entsteht unter Entwicklung gelbrother Dämpfe eine Lösung, welche Schleimsäure liefert, wenn man sie vom Ungelösten abfiltrirt und dann auf  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens eindunstet (m. vgl. S. 238). Behandelt man den ungelösten Rest noch einmal in der gleichen Weise, so erhält man keine Schleimsäure; auch wird dieser Rest allem Anschein nach durch die Salpetersäure nur noch wenig angegriffen<sup>1)</sup>. Wir haben denselben nun unter Anwendung starker Schwefelsäure in Zucker übergeführt und den letzteren sodann auf Schleimsäure-Bildung untersucht; dabei verfahren wir in folgender Weise: Die genannte Substanz wurde in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren in concentrirte Schwefelsäure, welche mit etwas Wasser verdünnt war, eingetragen. Nach längerem Stehen verdünnten wir die Flüssigkeit mit so viel Wasser, dass sie noch 5% Schwefelsäure enthielt, und kochten nun zur Vollendung der Verzuckerung mehrere Stunden lang am Rückflusskühler. Dann wurde die Schwefelsäure durch Ein-

<sup>1)</sup> Nach Mitscherlich (Gmelin's Handbuch der Chemie, Bd. 7, S. 585) wird Papier-Cellulose (schwedisches Filtrirpapier) durch Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 in der Kälte gar nicht, bei 100° nur wenig zersetzt.

tragen von Baryumcarbonat entfernt. Das Filtrat vom Baryumsulfat wurde im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedunstet, der Syrup in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.15 gelöst, die Lösung im Wasserbade auf ein Drittel des Volumens eingedunstet. Die restirende Flüssigkeit lieferte auch bei wochenlangem Stehen keine Ausscheidung von Schleimsäure.

Wie der vom Paragalactan befreite Rückstand keine Schleimsäure liefert, so giebt er auch beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure keine Rothfärbung.

Diese Resultate entsprechen der Annahme, dass der vom Paragalactan befreite Rückstand kein anderes Kohlenhydrat enthielt, als Cellulose.

**Quantitative Bestimmung des Paragalactans.**  
Eine ganz genaue Bestimmung des Paragalactangehalts der Lupinensamen ist nicht möglich. Aus der Zuckermenge, welche der in Wasser unlösliche Theil der Lupinensamen beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure liefert, würde man den Paragalactangehalt der Samen berechnen können, wenn dieser Stoff das einzige darin sich vorfindende unlösliche Kohlenhydrat wäre. Dies ist aber nicht der Fall. Neben dem Paragalactan findet sich ja Cellulose vor und es kann kaum bezweifelt werden, dass dieselbe durch die verdünnte Säure langsam unter Zuckerbildung angegriffen wird. Eine andere Fehlerquelle entspringt dem Umstande, dass die bei Einwirkung der Säure auf den unlöslichen Theil der Samen entstandene Lösung nicht bloss Galactose, sondern daneben noch andere Zuckerarten (eine Penta-Glycose, wahrscheinlich auch etwas Dextrose) enthält. Da durch Galactose die Fehling'sche Lösung in etwas anderem Verhältniss reducirt wird als durch andere Zuckerarten, so kann man

1) Galactose reducirt sowohl bei der Titration nach Soxhlet's Vorschriften als auch — nach den von uns ausgeführten Versuchen — die Fehling'sche Lösung etwas schwächer, als Dextrose oder als Invertzucker, Arabinose dagegen reducirt sie etwas stärker, als die zuletzt genannten Zuckerarten. Ein Gemenge von Arabinose und Galactose

aus den Ergebnissen der Titrationsen oder gewichtsanalytischen Bestimmungen den Zuckergehalt jener Lösung nicht fehlerfrei berechnen. Wir haben die Berechnung so ausgeführt, als ob Invertzucker vorläge. Ist dieses Verfahren auch nicht völlig correct, so können die demselben anhaftenden Fehler doch wenigstens nicht gross sein. Bei Ausführung der Bestimmung verfahren wir im Uebrigen in folgender Weise: Die schalenfreien sehr fein zerriebenen Lupinensamen wurden mit Aether, Alkohol und Wasser vollständig extrahirt. Den dabei verbliebenen Rückstand erhitzen wir mit verdünnter Salzsäure<sup>1)</sup>. Die zuckerhaltige Lösung wurde zur Reinigung mit Phosphorwolframsäure versetzt. Nachdem der Phosphorwolframsäure-Ueberschuss durch Barytwasser entfernt worden war, bestimmten wir in der Flüssigkeit den Zucker mittelst Fehling'scher Lösung nach dem gewichtsanalytischen Verfahren. Es wurden zwei Versuche mit ungleicher Kochdauer (3 bzw. 6 Stunden) angestellt; dabei wurden folgende, auf die schalenfreie Samentrockensubstanz bezogene, Zahlen erhalten<sup>2)</sup>:

In Versuch I (mit 3stündiger Kochdauer):

9,28% Zucker = 8,36% Paragalactan<sup>3)</sup>.

In Versuch II (mit 6stündiger Kochdauer):

10,17% Zucker = 9,16% Paragalactan.

Das Plus an Zucker, welches bei längerem Kochen (im Versuch II) erhalten wurde, kann theils durch die Umwandlung von Cellulose, theils durch vollständigere Verzuckerung des Paragalactans entstanden sein. Es ist daher wohl das Richtigste, aus obigen Bestimmungen das Mittel zu nehmen. Demnach würde der Gehalt der entschälten Samen an Paragalactan 8,76% betragen haben.

könnte daher im Reductionsvermögen ungefähr mit Dextrose oder mit Invertzucker übereinstimmen. Im vorliegenden Falle entsteht eine Unsicherheit noch dadurch, dass wir nicht wissen, ob Arabinose oder eine andere Penta-Glycose vorhanden war.

<sup>1)</sup> Die Concentration der Säure entsprach der von Sachsse für die Verzuckerung des Stärkmehls gegebenen Vorschrift.

<sup>2)</sup> Hinsichtlich der analytischen Belege verweisen wir auf die w. o. schon angekündigte ausführlichere Publication.

<sup>3)</sup> Berechnet unter der Annahme, dass Paragalactan =  $C_6H_{10}O_5$  ist.

Verhalten des Paragalactans während der Keimung der Lupinensamen. Es liess sich nachweisen, dass während des Keimungsvorganges das Paragalactan allmählig aufgelöst und verbraucht wird. Die Versuche, welche zu diesem Resultat führten, wollen wir hier nur in aller Kürze erwähnen, da es unsere Absicht ist, sie in der w. o. schon angekündigten Abhandlung ausführlicher zu publiciren.

Lupinenkeimlinge, welche 14—15 Tage lang im Dunkeln vegetirt hatten, wurden getrocknet, fein zerrieben und sodann mit Aether, Malzextract, Wasser und Weingeist extrahirt. Den Rückstand kochten wir mit verdünnter Salzsäure. Die dabei entstandene Zuckermenge war weit geringer als diejenige, welche das entsprechende Quantum ungekeimter Lupinensamen bei gleicher Behandlung lieferte. Dies spricht dafür, dass während der Keimung das Paragalactan verbraucht wird. In noch sicherer Weise lässt sich dies auf anderem Wege nachweisen. Wenn das Paragalactan nicht während der Keimung verbraucht würde, so müsste der procentige Paragalactangehalt der Cotyledonen etiolirter Lupinenkeimlinge sich in dem Masse steigern, als die übrigen Reservestoffe in Lösung gehen und aus den Cotyledonen den wachsenden Theilen der Keimlinge zufließen. Das Experiment lehrt aber, dass der Procentgehalt der Cotyledonen an jenem Stoff während des Keimungsvorganges nicht eine Vermehrung, sondern eine Verringerung erfährt. Als wir die fein gepulverten Cotyledonen 14—15tägiger etiolirter Lupinenkeimlinge mit Aether, Malzextract, 0,2procentiger Kalilauge und Wasser extrahirten, und den Rückstand sodann mit verdünnter Salzsäure erhitzen, erhielten wir eine viel geringere Zuckermenge, als aus den in gleicher Weise behandelten ungekeimten Lupinensamen. Ferner aber lieferte der Zucker in letzterem Falle weit mehr Schleimsäure, als in ersterem. Die für die Schleimsäure-Ausbeute erhaltenen Zahlen, bezogen auf die Trockensubstanz der Samen und der Cotyledonen, stellen wir im Folgenden einander gegenüber:

100 Th. Samen	(ohne Schalen)	lieferten	3,61 Th. Schleimsäure.
100	Cotyledonen		0,71

Diese Versuchsergebnisse beweisen, dass während der Keimung das Paragalactan dem Verbrauch unterliegt. Es sei erwähnt, dass die gleiche Schlussfolgerung sich auch aus einer mikroskopischen Untersuchung der Keimlinge ergab, welche Herr Professor C. Cramer auszuführen die Güte hatte<sup>1)</sup>.

Verhalten des Paragalactans gegen die Verdauungsfermente des Thierkörpers. Da der Gehalt der Lupinensamen an Paragalactan nicht unbeträchtlich ist und da ähnliche Substanzen auch in anderen Samen sich finden, so ist es von Interesse, nach dem Verhalten des genannten Stoffes bei der thierischen Verdauung zu fragen.

Weiter oben schon haben wir mitgetheilt, dass der Rückstand, welcher bei Behandlung der fein gepulverten Lupinensamen mit Pankreassecret übrig bleibt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Galactose liefert. Daraus ist zu schliessen, dass das Paragalactan durch das Pankreasferment nicht aufgelöst wird. Eine Bestätigung dieser Annahme lieferten einige quantitative Bestimmungen. Als wir fein gepulverte, von den Schalen befreite und mittelst Aetherentfettete Lupinensamen unter Befolgung der von Stutzer gegebenen Vorschriften mit Pankreassecret behandelten, blieb ein Rückstand, welcher im Mittel aus zwei Versuchen 14,4% der schalenfreien Samentrockensubstanz ausmachte. Dieser Rückstand schliesst neben einer geringen Menge von unverdaulichen stickstoffhaltigen Stoffen und etwas Mineralsubstanz die Holzfaser ein, deren Quantität nach der sogenannten Rohfaserbestimmungs-Methode = 5,83% der schalenfreien Samentrockensubstanz gefunden wurde. Subtrahirt man die Gesamtmenge der im Vorigen genannten Substanzen vom

<sup>1)</sup> In Uebereinstimmung damit steht auch die vor Kurzem in den Berichten der D. Botan. Gesellschaft (1889. Heft 5) von H. Nadelmann gemachte Angabe, dass bei *Lupinus luteus* die secundären Verdickungen der Zellwände während der Keimung gelöst und verbraucht werden. Nadelmann bezeichnet aber die Substanz, aus welcher diese Wandverdickungen bestehen, als Cellulose, was nach den Ergebnissen unserer Untersuchungen zu modificiren ist.



Gewicht jenes Rückstands, so bleiben ungefähr 8% übrig, d. h. ungefähr so viel, als der Gehalt der Samentrockensubstanz an Paragalactan beträgt. Ein ganz genaues Resultat kann diese Differenzrechnung schon deshalb nicht liefern, weil bekanntlich die Rohfaserbestimmung eine unsichere ist.

Als wir fein gepulverte, entfettete und entschälte Lupinensamen mit einem nach Stutzer's Vorschrift bereiteten Extract aus Magenschleimhaut behandelten, blieb ein Rückstand, welcher im Mittel aus 2 Versuchen 5,78% vom Gewicht der Samentrockensubstanz ausmachte, d. h. also nur so viel als die Rohfasermenge betrug. Das Paragalactan war demnach aufgelöst worden. Dass aber die Löslichmachung dieses Stoff's auf Rechnung des Pepsins zu setzen sei, ist höchst unwahrscheinlich — um so mehr, als derselbe ja durch das Pankreasferment nicht angegriffen wird. Man wird demnach anzunehmen haben, dass in diesem Falle das Paragalactan durch die der Verdauungsflüssigkeit zugesetzte Salzsäure, deren Quantität ungefähr 1% der Flüssigkeit erreichte, in Lösung gebracht worden ist.

Im Anschluss an die Arbeit, deren Ergebnisse im Vorigen mitgetheilt worden sind, haben wir noch eine Anzahl anderer Pflanzensamen auf paragalaactanartige Kohlenhydrate untersucht. Die Auswahl der Untersuchungsobjecte erfolgte nach verschiedenen Gesichtspunkten; einerseits wurden Samen gewählt, welche in landwirthschaftlicher Hinsicht von Wichtigkeit sind, andererseits solche, bei denen das Vorhandensein stark verdickter Zellwände einen Gehalt an Kohlenhydraten obiger Art vermuthen liess. In einigen Fällen wurden statt der Samen die bei der technischen Verwerthung derselben resultirenden Abfälle (Oelkuchen) in Arbeit genommen.

Das Verfahren, dessen wir uns bei Untersuchung dieser Objecte bedienten, stimmte im Wesentlichen mit dem auf die Lupinensamen angewendeten überein. Die möglichst fein zer-

kleinerten Substanzen wurden mittelst Aethers entfettet, sodann zur Entfernung der Eiweisssubstanzen mit sehr verdünnter kalter Kalilauge behandelt, schliesslich mit Wasser ausgewaschen; bei den stärkehaltigen Samen wurde aber noch eine Behandlung mit Malzextract zur Entfernung des Stärkmehls eingeschaltet. Die nach Einwirkung der genannten Extractionsmittel übrig bleibenden Rückstände wurden eine Stunde lang mit 5procentiger Schwefelsäure gekocht. Die vom Ungelösten abfiltrirten Flüssigkeiten erhitzen wir, nachdem sie zuvor mit Wasser auf etwas mehr als das Doppelte verdünnt worden waren, zur Vollendung der Verzuckerung noch einige Stunden lang am Rückflusskühler. Dann entfernen wir die Schwefelsäure durch Eintragen von Baryumcarbonat. Das Filtrat vom Baryumsulfat wurde im Wasserbade bei gelinder Wärme bis zum Syrup eingedunstet<sup>2)</sup>, der letztere sodann in der Wärme mit Weingeist behandelt, die Lösung eingedunstet, der Verdampfungsrückstand wieder mit Weingeist extrahirt. Aus der so gewonnenen weingeistigen Lösung suchten wir in den meisten Fällen den Zucker durch Krystallisation zu gewinnen<sup>3)</sup>, ausserdem wurde stets eine Probe derselben eingedunstet und der Rückstand mit Salpetersäure erhitzt, um auf das Entstehen von Schleimsäure zu prüfen.

Im Folgenden theilen wir nun in möglichster Kürze die Ergebnisse mit, welche wir nach diesem Verfahren erhielten.

1) Die meisten der von uns verwendeten Objecte liessen sich entweder direct oder nach vorausgegangener Entfettung ohne Schwierigkeit sehr fein zerreiben. Dagegen setzten sowohl die Kaffeebohnen wie die Dattelkerne der Zerkleinerung grossen Widerstand entgegen.

2) Da die Lösungen nach dem Behandeln mit Baryumcarbonat schwach alkalisch reagirten, so wurden sie vor dem Eindunsten durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure neutral gemacht.

3) Wir liessen zu diesem Zweck die weingeistige Lösung langsam über Schwefelsäure verdunsten, nachdem sie zuvor, falls dies nöthig erschien, zur Entfärbung mit Thierkohle behandelt worden war. Wenn während des Eindunstens der Lösung keine Krystalle sich bildeten, so wurde später noch etwas Alkohol zugegeben, oder es wurde der beim Eindunsten entstandene Syrup noch einmal in der Wärme in Alkohol gelöst und die Lösung wieder über Schwefelsäure gestellt.

Von den zur Untersuchung gelangten Objecten stellen wir diejenigen Leguminosensamen voran, welche wir ausser den Lupinen noch untersuchten. Es war von vornherein zu vermuthen, dass sich bei denselben eine gewisse Gleichartigkeit in der Zusammensetzung herausstellen würde.

**Sojabohne** (*Soja hispida*). Die bei Verarbeitung der Samen erhaltene Zuckerflüssigkeit war leicht zum Krystallisiren zu bringen. Der durch Abpressen von der Mutterlauge befreite und sodann wiederholt aus verdünntem Weingeist umkrystallisirte Zucker lieferte bei der Oxydation mittelst Salpetersäure eine reichliche Quantität von Schleimsäure; in der Wärme reducirte er stark die Fehling'sche Lösung. Zur Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens diente eine fünfmal umkrystallisirte Probe; dabei wurde folgendes Resultat erhalten: Eine wässrige Lösung, welche pro 100 cbcm. 10,0 gr. Substanz (wasserfrei) enthielt<sup>1)</sup>, drehte nach längerem Stehen im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat im 200 mm.-Rohr bei 17° C. 47,0° nach rechts. Daraus berechnet sich

$$[\alpha]_D = +81,3''.$$

Dieses Resultat stimmt sehr gut mit den Werthen überein, welche Meissl (l. c.) für eine 10procentige Galactoselösung gefunden hat, eben so auch mit den Ergebnissen, welche wir für Galactose-Präparate anderer Herkunft (m. vgl. w. o.) erhielten.

Auf Grund der obigen Versuchsergebnisse kann der bei Verarbeitung der Sojabohnen erhaltene Zucker für Galactose erklärt werden.

**Ackerbohne** (*Faba vulgaris*). Die Zuckerlösung war leicht zum Krystallisiren zu bringen; eine Reindarstellung des Zuckers wurde aber nicht ausgeführt. Beim Erwärmen reducirte die Zuckerlösung stark die Fehling'sche Flüssigkeit; bei der Oxydation mittelst Salpetersäure lieferte sie eine reichliche Quantität von Schleimsäure.

<sup>1)</sup> 2 gr. Substanz wurden in Wasser gelöst, die Lösung auf 20 cbcm. verdünnt.

Erbse (*Pisum sativum*). Die Zuckerlösung reducirte beim Erwärmen stark die Fehling'sche Flüssigkeit und lieferte bei der Oxydation mittelst Salpetersäure eine reichliche Quantität von Schleimsäure. Es wurde nicht versucht, die Lösung zum Krystallisiren zu bringen.

Wicke (*Vicia sativa*). Die Zuckerlösung lieferte beim Verdunsten nur eine geringe Menge von Krystallen; der grösste Theil der Flüssigkeit blieb syrupartig. Eine Trennung der Krystalle von der syrupösen Mutterlauge wurde nicht versucht; es wurde nur constatirt, dass der Syrup die Fehling'sche Flüssigkeit beim Erwärmen stark reducirte und bei der Oxydation mittelst Salpetersäure Schleimsäure lieferte, jedoch war die Quantität derselben nicht bedeutend.

Die in den beschriebenen Versuchen erhaltene Schleimsäure bildete in allen Fällen ein weisses Krystallpulver, welches sich sehr schwer in Wasser löste. Die aus den krystallisirten Zuckerpräparaten gewonnenen Proben schmolzen im Capillarröhrchen bei 210—211°. Bei den Proben, welche durch Oxydation der noch unreinen Zuckersyrupe mittelst Salpetersäure erhalten wurden, lag der Schmelzpunkt in einigen Fällen um 2—3° tiefer. Nach Kent und Tollens (*Ann. Chem.*, Bd. 227, S. 230) schwankt der Schmelzpunkt der Schleimsäure je nach der Art des Erhitzens von 206—213°.

Es braucht kaum gesagt zu werden, dass man Schleimsäure nicht nur bei der Oxydation des in der beschriebenen Weise gewonnenen Zuckers, sondern auch dann erhält, wenn man die bei Behandlung der fein gepulverten Samen mit Aether, verdünnter Kalilauge, Wasser etc. übrig bleibenden Rückstände mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15 eine Zeit lang erhitzt und die vom Ungelösten abfiltrirten Lösungen auf  $\frac{1}{3}$  des Volumens eindunstet.

Aus den im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnissen geht hervor, dass nicht nur die Samen von *Lupinus luteus*, sondern auch diejenigen von *Soja hispida*, *Faba vulgaris*, *Pisum sativum* und *Vicia sativa* ein in Wasser unlösliches Kohlenhydrat enthalten, welches bei der Oxydation mittelst Salpeter-

säure Schleimsäure giebt. Dass dieses Kohlenhydrat bei der Hydrolyse Galactose liefert, ist zwar nur bei den Lupinen und den Sojabohnen mit Sicherheit nachgewiesen; aber im Hinblick darauf, dass von den bis jetzt bekannten Glycosen nur die Galactose Schleimsäure liefert, muss es doch für sehr wahrscheinlich erklärt werden, dass auch die bei Verarbeitung der anderen Leguminosen-Samen erhaltenen Zuckerlösungen die genannte Zuckerart enthielten.

Der bei Behandlung der Samen mit Aether, verdünnter Kalilauge, Malzextract und Wasser übrig bleibende Rückstand, welcher jenes Kohlenhydrat einschliesst, liefert aber zweifellos beim Erhitzen mit verdünnten Säuren neben Galactose auch andere Zuckerarten. Dieser Rückstand gab bei den Sojabohnen, Erbsen und Bohnen, ebensowie bei den Lupinen, beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrothe Flüssigkeit. Dies deutet auf das Vorhandensein eines unlöslichen Kohlenhydrats hin, welches bei der Hydrolyse Arabinose oder eine andere Penta-Glycose liefert. Eine Bestätigung für diese Annahme liegt darin, dass eine beträchtliche Menge von Furfuramid entstand, als der aus Erbsen gewonnene Rückstand nach den von Stone und Tollens (l. c.) gegebenen Vorschriften verarbeitet wurde (wir hielten es für unnöthig, auch mit den Rückständen aus Soja- und Ackerbohnen den gleichen Versuch anzustellen). Es wurden folgende Zahlen erhalten<sup>1)</sup>:

- a) 5 gr. Rückstand lieferten 0,0575 = 1,15% Furfuramid.  
 b) 5 » » » 0,0544 = 1,09 » » » »

Die im Vorigen mitgetheilten Beobachtungen machen es wahrscheinlich, dass die Sojabohnen, Erbsen und Ackerbohnen ein Kohlenhydrat enthalten, welches identisch mit demjenigen

<sup>1)</sup> Dr. Gáspár, welcher die Gefälligkeit hatte, diesen Versuch auszuführen, fand, dass die vom Furfuramid abfiltrirte Flüssigkeit mit Phenylhydrazin noch eine Fällung gab. Einige weitere, mit dem furfurolhaltigen Destillat aus Erbsenrückstand angestellte Versuche führten zu dem Schluss, dass man zur quantitativen Bestimmung des Furfurols dasselbe auch durch Phenylhydrazin ausfällen kann. Die gleiche Angabe ist übrigens früher schon von E. Fischer (Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 22, S. 369, Anm. 2) gemacht worden.

Bestandtheil der Lupinensamen ist, den wir als Paragalactan bezeichnet haben<sup>1)</sup> — einen Bestandtheil, für welchen freilich nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, dass er chemisch einheitlich ist. Etwas anders war die Sachlage bei den Wickensamen. Der Rückstand, welcher bei Behandlung derselben mit den oben genannten Lösungsmitteln übrig blieb, gab mit Phloroglucin und Salzsäure nur eine schwach rothe Flüssigkeit. Als ferner 5 gr. dieses Rückstands mit Schwefelsäure destillirt und das Destillat in der früher beschriebenen Weise verarbeitet wurde, resultirten nur 0,011 gr. Furfuramid. Da nun ferner die bei Verarbeitung des Wickenrückstandes erhaltene Zuckerflüssigkeit nur eine relativ geringe Schleimsäure-Menge lieferte, so muss man annehmen, dass die Wickensamen nur wenig Paragalactan, daneben aber ein anderes Kohlenhydrat von ähnlichen Eigenschaften enthalten. Eine Verschiedenheit der Wicken von den anderen Leguminosen-Samen geht ferner noch aus folgenden Beobachtungen hervor: In den bei der Hydrolyse der unlöslichen Rückstände erhaltenen und in früher beschriebener Weise behandelten Zuckerlösungen wurde einerseits der Zuckergehalt durch Titration mittelst Fehling'scher Lösung, andererseits die Circularpolarisation bestimmt. Aus diesen Daten berechneten sich für die spezifische Drehkraft des in der Lösung vorgefundenen Zuckers folgende Zahlen<sup>2)</sup>:

Zucker aus Lupinen	$[\alpha]_D = +78,3''$
» » Ackerbohnen	» = +78,4''
» » Erbsen	» = +80,0''
» » Wicken	» = +59,0''

<sup>1)</sup> Dass der unlösliche Rückstand aus Erbsen procentig weniger Furfuramid lieferte, als der entsprechende Rückstand aus Lupinen, kann kaum als ein Hinderniss für obige Annahme angesehen werden. Denn die von Stone und Tollens angegebene Methode zur Ermittlung der Furfurol-Ausbeute ist ja eine ziemlich rohe und es treten in den dabei erhaltenen Resultaten häufig beträchtliche Differenzen auf (m. vgl. die Versuche von Stone und Tollens). Auch kommt noch in Betracht, dass in diesem Falle der Erbsen-Rückstand die cellulosereichen Samenschalen einschloss, während der Lupinen-Rückstand von letzteren fast frei war.

<sup>2)</sup> Diese Zahlen können schon desshalb nur als approximativ gelten, weil aus den w. o. schon erwähnten Gründen die Zuckerbestimmungen

Für die Wicken ergab sich also ein Resultat, welches von den für die übrigen Leguminosen-Samen erhaltenen sehr bedeutend abwich.

Die ziemlich gute Uebereinstimmung der für den Zucker aus Lupinen, Erbsen und Ackerbohnen in solcher Weise gefundenen Zahlen liefert noch eine weitere Stütze für die Annahme, dass diese Samen die gleichen unlöslichen Kohlenhydrate enthielten (für den Zucker aus Sojabohnen wurde die gleiche Bestimmung nicht ausgeführt).

Ausser den Leguminosen-Samen wurden noch Kaffeebohnen, Dattelkerne, Palm- und Cocosnusskuchen für die Untersuchung verwendet.

Kaffee (*Coffea arabica*). Die Zuckerlösung, welche bei Verarbeitung der Kaffeebohnen nach dem w. o. beschriebenen Verfahren gewonnen wurde, war leicht zum Krystallisiren zu bringen. Der durch Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreite und sodann mehrmals aus verdünntem Weingeist umkrystallisirte Zucker glich im Aussehen und in den Löslichkeitsverhältnissen der Galactose. Er reducirte in der Wärme stark die Fehling'sche Lösung; beim Erhitzen mit Salpetersäure lieferte er eine reichliche Quantität von Schleimsäure (Schmelzpunkt 210—211°). Zur Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens diente eine wiederholt aus verdünntem Weingeist umkrystallisirte Probe. Es ergab sich dabei folgendes Resultat: Eine wässrige Lösung, welche pro 100 cbem. 10 gr. Substanz (wasserfrei) enthielt<sup>1)</sup>, drehte nach längerem Stehen im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat im 200 mm.-Rohr bei 17° C. 46,9° nach rechts. Daraus berechnet sich

$$[\alpha]_D = +81,1''.$$

nicht genau sind; auch war die Concentration der im Polarisationsapparat geprüften Zuckerlösungen nicht genau die gleiche. Trotz dieser Mängel besitzen aber die obigen Zahlen Beweiskraft; denn es kam hier ja nur auf die Gewinnung vergleichbarer Resultate an.

<sup>1)</sup> 2,0 gr. Substanz wurden in Wasser gelöst, die Lösung auf 20 cbem. verdünnt.

Dieses Resultat stimmt sehr gut auf Galactose, wie aus den w. o. schon gemachten Angaben hervorgeht.

Eine Bestätigung für die Annahme, dass Galactose vorlag, gab noch die Untersuchung des Oxims. Zur Darstellung desselben wurde 1 gr. des Zuckers in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Natriumcarbonat versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich Krystalle aus, welche im Capillarröhrchen bei 175—176° schmolzen. Nach Rischbiet<sup>1)</sup> schmilzt das Oxim der Galactose bei 176°. Nur von der Galactose und von der Mannose<sup>2)</sup>, nicht von anderen Zuckerarten, konnten bis jetzt Oxime dargestellt werden.

Endlich sei noch erwähnt, dass aus einer concentrirten kalten wässrigen Lösung des Zuckers nach dem Zusatz von essigsäurem Phenylhydrazin nach Verlauf von  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde ein Phenylhydrazon sich ausschied, welches im Aussehen und Verhalten mit dem in gleicher Weise aus Galactose dargestellten Phenylhydrazon übereinstimmte.

Diese Thatsachen machen es zweifellos, dass Galactose vorlag. Neben derselben enthielt die Zuckerlösung aber noch eine Zuckerart, welche ein in Wasser schwer lösliches Phenylhydrazon liefert und höchst wahrscheinlich mit Mannose identisch ist.

Das Vorkommen einer solchen Zuckerart in der Flüssigkeit, welche beim Kochen der Kaffeebohnen mit verdünnten Säuren erhalten wird, ist zuerst von R. Reiss beobachtet worden. Aus der schon w. o. citirten Arbeit desselben<sup>3)</sup> ist hier zunächst Folgendes mitzutheilen: Als Reiss die zerkleinerten Samen von *Phytelephas macrocarpa* mit verdünnter Schwefelsäure kochte, erhielt er eine Zuckerlösung, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen war, aber eine bis dahin nicht bekannte Zuckerart zu enthalten schien. Die letztere wurde

<sup>1)</sup> Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 20, S. 2673.

<sup>2)</sup> M. vgl. E. Fischer und J. Hirschberger, Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 22, S. 1155.

<sup>3)</sup> Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 22, S. 609.



durch Bleiessig aus neutraler wässriger Lösung ausgefällt, gab ein in Wasser schwer lösliches Phenylhydrazon, welches bei 185—186° schmolz, und ein Oxim, welches den gleichen Schmelzpunkt besass, wie das Oxim (die Isonitrosoverbindung) der Galactose. Reiss glaubte diese von ihm als Seminose bezeichnete Zuckerart trotz der grossen Aehnlichkeit ihres Phenylhydrazons mit demjenigen der Mannose für verschieden von letzterer erklären zu müssen, weil für Mannose bisher angegeben war, dass sie in neutraler wässriger Lösung nicht durch Bleiessig gefällt werde. Nach neueren Versuchen von E. Fischer und J. Hirschberger<sup>1)</sup> wird aber auch die Mannose in concentrirter wässriger Lösung durch Bleiessig gefällt; auch giebt dieselbe ein Oxim, welches ungefähr den gleichen Schmelzpunkt besitzt, wie das Oxim der Galactose, und es ist daher nach den genannten Autoren kaum zu bezweifeln, dass die Seminose identisch mit Mannose ist.

Mit Hülfe der Reactionen, welche die Seminose (Mannose) mit Bleiessig und mit essigsauerm Phenylhydrazin giebt, hat Reiss diese Zuckerart u. a. auch in den Flüssigkeiten nachgewiesen, welche man beim Kochen der Samen einiger Palmenarten sowie der Kaffeebohnen mit verdünnter Schwefelsäure erhält. Wir können seine Beobachtungen bestätigen. Die Mutterlauge, welche nach dem Auskrystallisiren der Galactose aus der bei Verarbeitung der Kaffeebohnen erhaltenen Zuckerlösung übrig blieb, gab in der Kälte Fällungen mit Bleiessig, sowie mit essigsauerm Phenylhydrazin. Das bei der letzteren Reaction erhaltene Phenylhydrazon erwies sich als schwer löslich in Wasser und schmolz, nachdem es aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt worden war, bei 185—186° (bei langsamem Erhitzen). Es krystallisirte in kleinen Tafeln. Es ist demnach in Uebereinstimmung mit Reiss das Vorhandensein von Mannose (Seminose) in der bei Verarbeitung der Kaffeebohnen erhaltenen Zuckerflüssigkeit anzunehmen.

Für die Annahme, dass daneben noch Arabinose oder eine andere Penta-Glycose sich vorgefunden habe, liegen

<sup>1)</sup> Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 22, S. 1155.

genügende Gründe nicht vor. Als der Rückstand, welcher nach der Behandlung der fein gepulverten Kaffeebohnen mit Aether, verdünnter Kalilauge und Wasser übrig blieb, mit Phloroglucin und Salzsäure erwärmt wurde, entstand nur eine schwach roth gefärbte Flüssigkeit. Als ferner 5 gr. dieses Rückstands<sup>1)</sup> nach den von Stone und Tollens (m. vgl. w. o.) gegebenen Vorschriften verarbeitet wurden, resultirten nur 0,007 gr. Furfuramid.

Wie viel Galactose in der Rohzuckerlösung sich vorfand, das lässt sich ungefähr nach der Schleimsäure-Ausbeute beurtheilen, welche bei der Oxydation des Rohzuckers mittelst Salpetersäure erhalten wurde. Die bezügliche Bestimmung wurde in folgender Weise ausgeführt: In einem Theile der Rohzuckerlösung wurde der Zuckergehalt mittelst Fehling'scher Flüssigkeit bestimmt — eine Bestimmung, welche freilich nur ein approximatives Resultat liefern konnte<sup>2)</sup>. Ein anderer Theil der gleichen Lösung wurde zum Syrup eingedunstet, der letztere sodann nach den von Tollens und seinen Mitarbeitern gegebenen Vorschriften mittelst Salpetersäure oxydirt. 4,986 gr. Zucker lieferten 1,435 gr. = 35% Schleimsäure. Da reine Galactose bekanntlich ungefähr 75% Schleimsäure liefert, so kann ungefähr die Hälfte des bei Verarbeitung der Kaffeebohnen erhaltenen Rohzuckers Galactose gewesen sein. Ob der Rest nur aus Mannose und etwas Dextrose (entstanden durch Umwandlung eines geringen Theils der Cellulose) bestand oder ob daneben noch eine andere Zuckerart sich vorfand, ist eine Frage, für deren Beantwortung wir keine Anhaltspunkte besitzen.

Aus den im Vorigen gemachten Mittheilungen ist zu schliessen, dass die Kaffeebohnen ein in Wasser und in ver-

<sup>1)</sup> Der Rückstand war zuvor über conc. Schwefelsäure getrocknet worden.

<sup>2)</sup> Da die alkalische Kupferlösung durch Galactose etwas schwächer, durch Mannose dagegen nach E. Fischer und J. Hirschberger (Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 22, S. 368) etwas stärker reducirt wird, als durch Dextrose, so ist wahrscheinlich, dass das obige Gemenge im Reductionsvermögen ungefähr mit Dextrose übereinstimmte. Demgemäss haben wir die Ergebnisse der Bestimmungen berechnet.

dünnter kalter Kalilauge unlösliches Kohlenhydrat enthalten, welches beim Erhitzen mit stark<sup>1)</sup> verdünnten Mineralsäuren rasch verzuckert wird und dabei Galactose und Mannose liefert. Dass dasselbe nicht nur nach der Verzuckerung, sondern auch direct bei der Oxydation mittelst Salpetersäure Schleimsäure liefert, war zwar von vornherein anzunehmen; wir haben es aber doch für wünschenswerth gehalten, dies durch einen Versuch zu constatiren, welcher nach dem auch auf das Paragalactan angewendeten Verfahren ausgeführt wurde. Ob aber dieses Kohlenhydrat ein einheitlicher Körper ist, das ist wieder eine Frage, welche wir zur Zeit nicht zu beantworten vermögen. Man könnte auf Grund der von uns ermittelten Thatsachen auch annehmen, dass die Kaffeebohnen zwei Kohlenhydrate der oben bezeichneten Art einschliessen, von denen das eine bei der Hydrolyse Galactose, das andere Mannose liefert.

Palmkuchen (gewonnen von den Samen von *Elais guinensis*)<sup>1)</sup>. Die Zuckerlösung, welche bei Verarbeitung derselben nach dem w. o. beschriebenen Verfahren erhalten wurde, war nicht zum Krystallisiren zu bringen. In der Wärme reducirte dieselbe stark die Fehling'sche Flüssigkeit. Bei der Oxydation mittelst Salpetersäure gab sie Schleimsäure (Schmzp. 208—209°). Dies macht das Vorhandensein von Galactose wahrscheinlich. Neben derselben muss aber noch eine andere Zuckerart von stark abweichendem Drehungsvermögen sich vorgefunden haben. Denn als in der Zuckerlösung einerseits der Zuckergehalt durch Titration mittelst Fehling'scher Flüssigkeit<sup>2)</sup>, andererseits das Drehungsvermögen bestimmt wurde, ergab sich für eine 17procentige Lösung

$$[\alpha]_D = +29,9^\circ.$$

<sup>1)</sup> Bekanntlich werden diese Samen auf Oel verarbeitet. Die nach dem Auspressen des Oels übrig bleibende Masse wird als «Palmkuchen» in den Handel gebracht.

<sup>2)</sup> Entsprechend dem Zweck des obigen Versuchs wurde der Zucker aus dem Ergebniss der Titration als «Galactose» berechnet. Die für  $[\alpha]_D$  gefundene Zahl würde sich etwas erhöhen, wenn man den Zucker, der wahrscheinlich ein Gemenge von Galactose und Mannose war, ebenso berechnete, wie den Zucker aus Kaffeebohnen.

Nach Reiss (l. c.) liefern auch die Samen von *Elais guinensis* Semiose (Mannose). Die von ihm gemachten Angaben können wir bestätigen. Der von uns erhaltene Zuckersyrup gab in der Kälte Fällungen mit Bleiessig wie mit essigsaurem Phenylhydrazin. Das bei der letzteren Reaction entstandene Phenylhydrazon war schwer löslich in Wasser und schmolz, nachdem es aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt worden war, im Capillarröhrchen bei 185—186° (bei langsamem Erhitzen). Das Vorhandensein von Mannose neben Galactose würde das relativ niedrige Drehungsvermögen des Gesamtzuckers erklären; denn nach E. Fischer und J. Hirschberger ist für Mannose  $[\alpha]_D$  nur = +12,96°.

Cocosnusskuchen (gewonnen von den Früchten von *Cocos nucifera*)<sup>1)</sup>. Die bei Verarbeitung derselben gewonnene Zuckerlösung lieferte beim Verdunsten Krystalle; doch blieb der grösste Theil der Flüssigkeit syrupös. Sie reducirte beim Erwärmen stark die Fehling'sche Flüssigkeit; bei der Oxydation mittelst Salpetersäure gab sie Schleimsäure (Schmp. 206—208°). Nach einer Bestimmung, deren Resultat aus w. o. schon angeführten Gründen nur als approximativ betrachtet werden kann, lieferten 100 Th. des in der Lösung enthaltenen Rohzuckers 14,4 Th. Schleimsäure<sup>2)</sup>. Neben Galactose, deren Vorhandensein durch das Entstehen von Schleimsäure wahrscheinlich wird, muss also noch anderer Zucker in bedeutender Quantität sich vorgefunden haben. Das Vorhandensein von Mannose (Semiose) ist wahrscheinlich, weil die Zuckerlösung Fällungen mit Bleiessig und mit essigsaurem Phenylhydrazin gab.

Dattelkerne (Samen von *Phönix dactylifera*). Die bei Verarbeitung derselben gewonnene Zuckerlösung reducirte in

<sup>1)</sup> Diejenigen Theile der Cocosnüsse, welche das Endosperm repräsentiren, werden auf Oel verarbeitet. Die nach dem Auspressen des Oels bleibende Masse wird unter dem Namen «Cocosnusskuchen» in den Handel gebracht.

<sup>2)</sup> Der Zuckergehalt wurde aus dem Ergebniss der auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführten Bestimmung in derselben Weise berechnet, wie bei den Kaffeebohnen.

der Wärme stark die Fehling'sche Flüssigkeit. Bei der Oxydation mittelst Salpetersäure lieferte sie Schleimsäure. Es wurde nicht versucht, die Zuckerlösung zur Krystallisation zu bringen.

Nach den im Vorigen mitgetheilten Beobachtungen enthalten auch die Samen der genannten Palmaceen ein in Wasser und in kalter verdünnter Kalilauge unlösliches Schleimsäure-gebendes Kohlenhydrat, welches beim Erhitzen mit verdünnten Säuren leicht in Zucker übergeführt werden kann. Dass dasselbe nicht bloss nach der Verzuckerung, sondern auch direct bei der Oxydation mittelst Salpetersäure Schleimsäure liefert, wurde durch Versuche constatirt, zu denen wir den in Wasser und in verdünnter Kalilauge unlöslichen Antheil der Dattelkerne und Cocosnusskuchen verwendeten. Dass bei der Hydrolyse jenes Kohlenhydrats Galactose entsteht, ist zwar nicht mit Sicherheit nachgewiesen; im Hinblick darauf, dass von den bis jetzt bekannten Glycosen nur die Galactose Schleimsäure liefert, muss es aber doch für wahrscheinlich erklärt werden. Neben Galactose scheint in allen Fällen Mannose (Seminose) entstanden zu sein<sup>1)</sup>.

Kohlenhydrate, welche bei der Hydrolyse Arabinose oder eine andere Penta-Glycose liefern, scheinen in den Samen der genannten Palmaceen zu fehlen. Die Rückstände, welche bei Behandlung der Palmkuchen, Cocosnusskuchen und Dattelkerne mit Aether, kalter verdünnter Kalilauge und Wasser übrig blieben, gaben beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure keine kirschrothe Flüssigkeit. Als ferner 5 gr. des Rückstands aus Cocosnusskuchen nach den von Stone und Tollens gegebenen Vorschriften verarbeitet wurden, resultirte nur eine minimale Menge von Furfuramid.

Ob das Kohlenhydrat, bei dessen Hydrolyse die oben genannten Zuckerarten entstehen, ein einheitlicher Körper ist oder ob mehrere Kohlenhydrate sich vorfinden, von denen vielleicht das eine Galactose, ein anderes Mannose liefert, ist

<sup>1)</sup> Nach Reiss (l. c.) liefern auch die Dattelkerne Seminose (Mannose).

eine Frage, welche zur Zeit nicht entschieden werden kann. Es ist aber hervorzuheben, dass die Entscheidung dieser Frage hier wie in den anderen Fällen für die bei unseren Untersuchungen verfolgten Zwecke nicht von besonderer Wichtigkeit ist.

Die im Vorigen gemachten Mittheilungen liefern den Beweis dafür, dass in den Pflanzensamen mehrere in Wasser, Diastaselösung und kalter verdünnter Kalilauge unlösliche Kohlenhydrate sich vorfinden, welche durch Säuren ungleich leichter in Zucker übergeführt werden als Cellulose, und dabei Galactose, Mannose (Seminose) und Penta-Glycosen, vielleicht auch noch andere Zuckerarten liefern. Ihre Eigenschaften sind im Uebrigen wenig charakteristisch, auch ist ihre Untersuchung dadurch erschwert, dass sie sich nicht unverändert von der neben ihnen sich vorfindenden Cellulose trennen lassen. Nach der von Tollens<sup>1)</sup> gegebenen Eintheilung der Kohlenhydrate sind diese Substanzen zu den Saccharo-Colloiden zu rechnen. Die Quantität, in welcher sie sich in den Pflanzensamen vorfinden, ist eine recht beträchtliche. Dies lässt sich schon aus den Ergebnissen schliessen, welche man erhält, wenn man abgewogene Mengen der Rohmaterialien in Arbeit nimmt und den dabei gewonnenen Zuckersyrup wägt. Genaue Quantitätsbestimmungen sind nicht auszuführen (in Betreff der Gründe, welche dies bedingen, verweisen wir auf das w. o. über die quantitative Bestimmung des Paragalactans Gesagte); approximative Resultate lassen sich erhalten, wenn man die zuvor von löslichen Kohlenhydraten und von Stärkmehl befreiten Objecte mit stark verdünnter Schwefelsäure oder stark verdünnter Salzsäure erhitzt und in den so erhaltenen Lösungen den Zuckergehalt so gut wie möglich bestimmt<sup>2)</sup>. Für die ent-

<sup>1)</sup> Handbuch der Kohlenhydrate.

<sup>2)</sup> Wir haben w. o. schon an mehreren Stellen darauf aufmerksam gemacht, dass correcte Zuckerbestimmungen mittelst Fehling'scher Flüssigkeit deshalb nicht auszuführen waren, weil in den betreffenden Lösungen neben Galactose noch andere Glycosen in unbekannter Menge

schälten Samen der gelben Lupine wurde nach diesem Verfahren ein Paragalactangehalt von 8.76% gefunden, wie w. o. schon angegeben worden ist; aus einer Angabe Siewert's (l. c.) ist zu schliessen, dass in den Samen der blauen Lupine der Gehalt an solchen Kohlenhydraten noch bedeutend grösser ist<sup>1)</sup>. Für die Erbsen, Ackerbohnen und Wicken wurden in der gleichen Weise folgende Gehalte an Paragalactan bzw. paragalactanähnlichen Substanzen gefunden:

Erbsen. . . . .	18.66%	) Die Procentzahlen beziehen sich auf die schalenhaltige Samentrockensubstanz.
Ackerbohnen . . . . .	6.82	
Wicken . . . . .	7.36	

Was den Ort betrifft, an welchem diese Kohlenhydrate sich in den Samen vorfinden, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass sie in den verdickten Wandungen der Zellen des Endosperms, bzw. der Cotyledonen enthalten sind<sup>2)</sup>. Für die Lupinensamen ist dies durch die w. o. schon erwähnte mikroskopische Untersuchung, welche Prof. C. Granter auf unsere Bitte ausführte, nachgewiesen worden; an den Erbsen, Bohnen, Dattelkernen, Kaffeebohnen, Cocos- und Palmnüssen haben wir selbst nach Anleitung des Genannten mikroskopische Untersuchungen angestellt, welche zu dem gleichen Resultat führten. Schmitte aus den Cotyledonen, bzw. dem Endosperm wurden zur möglichsten Entfernung des Zellinhalts mit Wasser, Alkohol und Aether und 1procentiger Kalilauge<sup>3)</sup> behandelt,

sich vorfanden. Der Gewinnung approximativer Resultate ist dies insofern nicht hinderlich, als nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen die verschiedenen Glycosen im Reductionsvermögen nicht weit von einander abweichen. Man darf demnach bis auf Weiteres annehmen, dass man approximative Werthe erhält, wenn man die für jene Lösungen gewonnenen Ergebnisse so berechnet, als ob die Dextrose oder als ob Invertzucker vorläge.

<sup>1)</sup> In den genannten Samen fand Siewert 19.63, bzw. 20.85% verwerthbare, d. h. durch Kochen mit 1procentiger Schwefelsäure in Zucker überführbare, «Cellulose».

<sup>2)</sup> Doch können diese Kohlenhydrate daneben auch Bestandtheile der Samenschalen sein. Für die Lupinensamen ist dies von uns nachgewiesen; die Schalen anderer Samen haben wir nicht darauf untersucht.

<sup>3)</sup> Und zwar wurde mit 1procentiger Kalilauge schwach erwärmt.

dann unter dem Mikroskop mit Chlorzinkjod und mit Kupferoxydammoniak zusammengebracht. Die verdickten Zellwandungen färbten sich mit Chlorzinkjod meistens nur schwach blau; nur bei der Palmnuss wurde stärkere Färbung beobachtet. Durch Kupferoxydammoniak wurden die verdickten Zellwandungen dem Anschein nach gar nicht angegriffen. Ganz anders war es, wenn die Schnitte zur Entfernung der paragalaetanartigen Kohlenhydrate zuvor mit 2,5procentiger Salzsäure gekocht worden waren. Der rückständige Theil der Zellwandungen wurde nun durch Chlorzinkjod lebhaft blau gefärbt und löste sich in Kupferoxydammoniak leicht, wenn auch nicht immer ganz vollständig, auf<sup>1)</sup>. Dass beim Kochen mit Salzsäure die Zellwandungen einen Substanzverlust erlitten hatten, schien sich in einigen Fällen auch aus dem veränderten Aussehen derselben unter dem Mikroskop schliessen zu lassen.

Wie bei den Lupinensamen (m. vgl. w. o.), so wurde auch, noch bei den Erbsen, Dattelkernen und Kaffeebohnen die Wirkung, welche das Kupferoxydammoniak hervorbrachte, makrochemisch von uns untersucht. Das Resultat war hier das gleiche, wie dort. Die Rückstände, welche bei Behandlung der genannten, möglichst fein gepulverten Samen mit Aether, Malzextract, kalter verdünnter Kalilauge und Wasser übrig blieben, wurden durch Kupferoxydammoniak so langsam angegriffen, dass die nach mehrtägiger Einwirkung desselben vom Ungelösten abfiltrirten Flüssigkeiten auf Zusatz von Säure nur sehr schwache Fällungen gaben; der Rest dagegen, welcher übrig blieb, wenn jene Rückstände zur Entfernung der paragalaetanartigen Kohlenhydrate mit verdünnten Säuren gekocht worden waren<sup>2)</sup>, löste sich in Kupferoxyd-

<sup>1)</sup> Bei den Dattelkernen und Palmnüssen konnte durch das Kochen mit Salzsäure die primäre Membran sichtbar gemacht werden. Dieselbe schien in Kupferoxydammoniak schwer löslich zu sein.

<sup>2)</sup> Der bequemste Weg zur Entfernung der paragalaetanartigen Kohlenhydrate besteht darin, dass man jene Rückstände ungefähr eine halbe Stunde lang mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,12—1,15 im Wasserbade erwärmt, wobei unter Entwicklung gelbrother Dämpfe eine Lösung entsteht, welche beim Eindunsten Schleimsäure liefert. Das Ungelöste wird mit Hilfe von Glaswolle abfiltrirt und mit Wasser aus-



ammoniak schon bei ziemlich kurzer Einwirkung desselben grösstentheils auf<sup>1)</sup>).

Diese Versuche sowohl wie die zuvor mitgetheilten mikroskopischen Beobachtungen führen zu der Schlussfolgerung, dass in den von uns untersuchten Objecten die Zellwandungen im Wesentlichen aus zwei Substanzen von ganz ungleichem Verhalten bestehen. Die eine Substanz, Paragalactan, oder ein ähnliches Kohlenhydrat, wird durch verdünnte Säuren leicht unter Zuckerbildung aufgelöst, scheint aber in Kupferoxydammoniak unlöslich zu sein; die andere Substanz dagegen, welche man nach ihrem Verhalten als Cellulose ansprechen darf, wird durch verdünnte Mineralsäuren auch in der Wärme sehr wenig angegriffen, löst sich dagegen in Kupferoxydammoniak. Der Einwirkung des letzteren Lösungsmittels wird sie aber erst dann recht zugänglich, wenn die paragalactanartigen Kohlenhydrate entfernt worden sind<sup>2)</sup>.

gewaschen; dasselbe ist dann geeignet für die Behandlung mit Kupferoxydammoniak, und zwar um so mehr, je feiner das für den Versuch verwendete Material zuvor zerrieben und je vollständiger es von Eiweissstoffen etc. befreit worden war.

<sup>1)</sup> Ein relativ beträchtlicher Rückstand blieb in einem Versuche, für welchen nicht entschälte Erbsen verwendet worden waren. Die mikroskopische Untersuchung des in Kupferammoniak Unlöslichen liess erkennen, dass dasselbe hauptsächlich aus den Samenschalen bestand.

<sup>2)</sup> Dass die pflanzlichen Zellmembranen durch Kupferoxydammoniak weit leichter angegriffen werden, wenn sie zuvor mit gewissen Reagentien behandelt worden sind, ist schon früher beobachtet worden. Nach Kabsch (Pringsheim's Jahrbücher f. wissenschaftl. Botanik, Bd. 3, S. 376) werden z. B. durch Behandlung mit Kalilauge und Salzsäure die Holzzellen und Gefässe der Bäume z. Th. löslich in Kupferoxydammoniak; sie lösen sich darin ganz, wenn man sie zuvor der Einwirkung eines Gemisches von verd. Salpetersäure und chloresäurem Kali unterwirft (wodurch bekanntlich die sog. inkrustirenden Substanzen entfernt werden); in jugendlichem Zustande bedürfen sie der letzteren Behandlung nicht. Das Letztere gilt auch für andere Zellen und Gefässe, wie z. B. für diejenigen der fleischigen Wurzeln und Blätter; dieselben lösen sich schon nach der Behandlung mit Kalilauge und Salzsäure in Kupferoxydammoniak. Wieder andere Zellmembranen sind unmittelbar löslich in dem genannten Reagens.

Diese Erscheinungen werden z. Th. verständlich durch die von uns gemachten Beobachtungen.

In welcher Weise die Zellwandungen aus Cellulose und paragalactanartigen Kohlenhydraten zusammengesetzt sind, darüber müssen wohl noch weitere Untersuchungen ausgeführt werden. Offenbar sind verschiedene Fälle möglich. Es ist denkbar, dass die Verdickungsschichten aus paragalactanartigen Kohlenhydraten, die primären Membranen aus Cellulose bestehen. Wahrscheinlicher aber ist es wohl, dass die Verdickungsschichten sowohl paragalactanartige Kohlenhydrate wie Cellulose neben einander enthalten. Ist letzteres der Fall, so kann man die Frage stellen, ob vielleicht die paragalactanartigen Substanzen mit Cellulose zu Kohlenhydraten von complicirter Structur und hohem Molekulargewicht chemisch vereinigt sind.

Wir glauben diese Frage auf Grund der von uns gewonnenen Versuchsergebnisse verneinen zu sollen. Die Producte, welche beim Erhitzen der verdickten Zellwandungen der Pflanzensamen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen, sind ihrer Qualität und ihrer Quantität nach wechselnd. In manchen Fällen entsteht neben Galactose eine Penta-Glycose, in anderen dagegen Mannose (Seminose). Aus den bei Ermittlung der Schleimsäure-Ausbeute erhaltenen Resultaten ist zu schliessen, dass die Galactose in manchen Fällen ungefähr die Hälfte des Gesamtzuckers ausmacht, in anderen Fällen dagegen viel weniger. Selbst bei Samen der gleichen Pflanzengattung finden sich in dieser Hinsicht Differenzen, wie z. B. ein Vergleich der bei den Wicken und der bei den übrigen Leguminosen-Samen erhaltenen Resultate zeigt. Manche Objecte endlich liefern gar keine Galactose, sondern nur andere Zuckerarten<sup>1)</sup>. Wollte man nun annehmen, dass die Cellulose und die paragalactanartigen Substanzen zu Kohlenhydraten von complicirter Structur chemisch vereinigt seien, so müsste man — entsprechend der Mannichfaltigkeit der oben genannten Producte — die Existenz einer grossen Anzahl solcher complicirt zusammengesetzten Kohlenhydrate in den Zellwandungen

<sup>1)</sup> Dies gilt z. B. für die Zellwandungen der Roggen- und Weizenkörner, von denen in einer zweiten Abhandlung die Rede sein soll.

der Pflanzensamen annehmen<sup>1)</sup>). Man wird nicht geneigt sein, dies zu thun. Viel wahrscheinlicher ist es doch wohl, dass bei der Bildung der Zellwandungen in dieselben neben Cellulose eine Reihe anderer Kohlenhydrate (Anhydride der Galactose, Mannose, Arabinose etc.) eingelagert wird, ohne dass letztere mit der Cellulose sich chemisch vereinigen.

### Rückblick auf die Resultate und Schlussfolgerungen aus denselben.

Aus den in dieser Abhandlung mitgetheilten Versuchsergebnissen geht hervor, dass die Zellmembranen der von uns untersuchten Objecte neben einer Substanz, die nach ihrem Verhalten für Cellulose zu erklären ist, noch mehrere andere Kohlenhydrate enthalten, welche in ihren Eigenschaften von der ersteren weit abweichen. Sie sind allem Anschein nach unlöslich in Kupferoxydammoniak; sie differiren in den Reactionen, so z. B. geben diejenigen von ihnen, welche bei der Hydrolyse Penta-Glycosen liefern, beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrothe Flüssigkeit<sup>2)</sup>; endlich aber werden sie durch stark verdünnte Mineralsäuren, welche die Cellulose kaum angreifen, rasch verzuckert<sup>3)</sup> und

<sup>1)</sup> Möglich wäre freilich die Existenz einer beschränkten Anzahl solcher Körper, die im Gemenge in den Zellhäuten sich finden.

<sup>2)</sup> Ob sie durch Chlorzinkjod blau gefärbt werden oder nicht, dass ist eine Frage, welche wir unentschieden lassen müssen, weil wir jene Substanzen nicht unverändert von der Cellulose zu trennen vermögen. Wie weiter oben erwähnt wurde, gaben die Zellwandungen der von uns untersuchten Objecte mit Chlorzinkjod meist nur schwache Blaufärbung, während dagegen der Rückstand, welcher beim Kochen derselben mit einer verdünnten Mineralsäure übrig blieb, durch das genannte Reagens weit lebhafter blau gefärbt wurde. Man könnte dies vielleicht durch die Annahme erklären, dass die Blaufärbung nur der in den Zellwandungen enthaltenen Cellulose zukommt.

<sup>3)</sup> Das Paragalactan z. B. wird schon durch Erhitzen mit 1procentiger Schwefelsäure oder 1procentiger Salzsäure in Zucker übergeführt, während nach den w. o. citirten Untersuchungen von Kühn, Aronstein und Schultze Papier-Cellulose durch 1 $\frac{1}{4}$ procentige kochende Schwefelsäure fast gar nicht angegriffen wird und selbst beim Erhitzen mit 5procentiger Schwefelsäure nur eine höchst geringe Zuckermenge liefert.

liefern dabei Galactose, Mannose (Seminose) und Penta-Glycosen — Zuckerarten, welche aus Cellulose bis jetzt nicht erhalten worden sind.

Allerdings hat R. Reiss in seiner früher von uns erwähnten Abhandlung auch denjenigen Bestandtheil der Zellmembranen, welcher nach seinen Untersuchungen bei der Hydrolyse Seminose (Mannose) liefert, als Cellulose bezeichnet und scheint demnach geneigt zu sein, unter dieser Bezeichnung alle an der Bildung der Zellmembranen beteiligten Kohlenhydrate zusammenzufassen<sup>1)</sup>. Wir halten dies nicht für empfehlenswerth; denn man würde ja bei solchem Verfahren unter jener Bezeichnung Substanzen vereinigen, welche in chemischer Hinsicht sehr stark differiren. Es scheint uns geboten zu sein, den Namen «Cellulose» für denjenigen Bestandtheil der Zellhäute zu reserviren, welcher in Kupferoxyd-ammoniak löslich ist, dagegen durch stark verdünnte Mineralsäuren selbst in der Wärme nur wenig angegriffen wird, welcher ferner durch Chlorzinkjod, sowie durch Jod und Schwefelsäure blau gefärbt wird. Bei der Verzuckerung durch starke Schwefelsäure liefert dieser Stoff, soweit bis jetzt unsere Kenntnisse gehen<sup>2)</sup>, nur Dextrose und ist demnach als ein Anhydrid der letzteren zu betrachten, während jene anderen Kohlenhydrate Anhydride der Galactose, Mannose (Seminose) und der Penta-Glycosen sind.

• Wenn man unter der Bezeichnung «Cellulose» einen durch die angegebenen Eigenschaften charakterisirten Stoff versteht, so muss man für die übrigen an der Bildung der Zellhäute beteiligten Kohlenhydrate andere Namen ausfindig machen. Wir wollen dieselben bis auf Weiteres unter der Bezeichnung «paragalactanartige Substanzen» zusammenfassen.

<sup>1)</sup> Doch spricht Reiss von «gewöhnlicher Cellulose» im Gegensatz zu der als Reservestoff abgelagerten Cellulose, welche Seminose liefert.

<sup>2)</sup> Dass diese Kenntnisse freilich nur auf einem mit Baumwoll-Cellulose ausgeführten Versuch beruhen und dass es wünschenswerth sein dürfte, zu prüfen, ob auch Cellulose anderer Herkunft nur Dextrose liefert, haben wir w. o. schon ausgesprochen.

Ob diejenige Substanz, welche wir als Cellulose bezeichnen, ein einheitlicher Körper ist oder nicht, das ist eine Frage, auf welche unsere Untersuchungen sich nicht beziehen. Es lässt sich demnach auch nicht behaupten, dass die von uns gewonnenen Versuchsergebnisse im Gegensatz zu den Anschauungen stehen, welche in obiger Hinsicht von Wieler und von Hoffmeister ausgesprochen worden sind<sup>1)</sup>. Es scheint uns aber, dass bei den Untersuchungen, welche die Entscheidung jener Frage bezwecken, der Gehalt der Zellmembranen an paragalactanartigen Substanzen berücksichtigt werden muss und dass die Versuche, bei denen dies nicht geschehen ist, einer Wiederholung bedürfen<sup>2)</sup>.

In physiologischer Hinsicht können die Ergebnisse unserer Untersuchungen wohl Interesse beanspruchen. Es darf a priori für sehr wahrscheinlich erklärt werden, dass bei den Umwandlungen, welche die Zellmembranen erfahren, die paragalactanartigen Bestandtheile derselben leichter in Lösung gehen als die Cellulose. Eine solche Löslichmachung kann z. B. mit dem Keimungsvorgang verbunden sein. Wir haben nun in der That mit Sicherheit nachweisen können, dass während der Keimung der Lupinensamen das Paragalactan dem Verbrauch unterliegt und demnach als Reservestoff fungirt. Dass das Gleiche auch für die paragalactanartigen Bestandtheile anderer Samen gilt, ist aus den von R. Reiss (l. c.) gemachten Beobachtungen zu schliessen. Im Hinblick auf diese Resultate muss es aber wohl als fraglich bezeichnet

---

1) Gesetzt, dass die von paragalactanartigen Substanzen befreite Cellulose verschiedener Herkunft bei der Hydrolyse das gleiche Product (Dextrose) liefert, so würde es trotzdem möglich sein, dass der genannte Stoff in mehreren physikalisch verschiedenen Modificationen existirte, welche sich in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel unterscheiden, entsprechend den von Wieler und Hoffmeister ausgesprochenen Anschauungen.

2) Die Cellulose, mit welcher Hoffmeister experimentirte, war zuvor mit einem Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kalium bei Zimmertemperatur behandelt worden. Ob durch diese Behandlung die paragalactanartigen Substanzen vollständig entfernt worden sind, ist eine Frage, für deren Beantwortung wir keine Anhaltspunkte besitzen.

werden, ob die eigentliche Cellulose bei der Keimung als Reservematerial fungirt, während man dies bisher angenommen hat.

Auch für die Lehre von der thierischen Ernährung sind die von uns gewonnenen Versuchsergebnisse wohl nicht ohne Interesse. Unter den Bestandtheilen der menschlichen und thierischen Nahrungsmittel führt man bekanntlich auch «stickstofffreie Extractstoffe» auf. Man fasst unter dieser Bezeichnung die nicht fettartigen stickstofffreien Stoffe zusammen, welche aus den Nahrungsmitteln beim Erhitzen mit stark verdünnter, meist 1 $\frac{1}{2}$ procentiger Schwefelsäure und darauf folgender Behandlung mit Kalilauge von der gleichen Concentration in Lösung gehen. Zu denselben gehören auch die durch verdünnte Säuren leicht in Lösung zu bringenden Kohlenhydrate, welche nach unseren Untersuchungen neben Cellulose in den Zellwandungen sich finden und welche wir als paragalactanartige Substanzen bezeichnen.

Dass wir über die stickstofffreien Extractstoffe nur unzureichende Kenntnisse besitzen und dass unter jener Bezeichnung Stoffe von ganz ungleicher Beschaffenheit zusammengefasst werden, muss vom Standpunkt der Ernährungslehre als ein beträchtlicher Mangel angesehen werden. Wir glauben nun behaupten zu dürfen, dass durch unsere Untersuchungen über die paragalactanartigen Kohlenhydrate die Kenntniss jener Stoffgruppe nicht unbedeutend gefördert ist. Bemerkenswerth ist, dass diese Kohlenhydrate durch die thierischen Verdauungsfermente allem Anschein nach nicht angegriffen werden; ihr Nährwerth ist daher ein zweifelhafter. Dass diese Stoffe in den Pflanzensamen keineswegs in geringer Quantität sich vorfinden, ist aus den von uns gemachten Angaben zu ersehen.

Erwähnt sei hier noch, dass das Vorkommen dieser Substanzen sich nicht auf die Samen beschränkt. Auch in Rothklee- und Luzernepflanzen haben wir ein in Wasser und in kalter verdünnter Kalilauge unlösliches Kohlenhydrat aufgefunden, welches durch verdünnte Mineralsäuren leicht in Zucker übergeführt werden kann und bei der Oxydation

mittelst Salpetersäure Schleimsäure liefert, welches demnach als ein paragalactanartiger Körper anzusehen ist <sup>1)</sup>).

Auch in analytischer Hinsicht verdient das Vorkommen der paragalactanartigen Kohlenhydrate in Pflanzensamen etc. vielleicht Beachtung. Bei der quantitativen Bestimmung des Stärkmehls in vegetabilischen Substanzen kann man richtige Resultate im Allgemeinen nur erhalten, wenn dabei Operationen vermieden werden, welche zur Folge haben können, dass gleichzeitig mit dem Stärkmehl paragalactanartige Kohlenhydrate in Lösung gehen und in Zucker übergeführt werden.

<sup>1)</sup> Eine Mittheilung darüber ist in den Landw. Versuchsstationen, Bl. 36, S. 9, gemacht worden.