

Ueber die wahre Natur des Gummifermentes.

Von

Friedrich Reinitzer.

(Der Redaction zugegangen am 1. April 1890.)

Vor ungefähr fünf Jahren hat Jul. Wiesner¹⁾ zu beweisen versucht, dass in den Gummi- und Schleimarten und in jenen pflanzlichen Geweben, welche sich in einer Gummi- und Schleimumwandlung befinden, ein Ferment vorkommt, welches die Eigenschaft haben soll, Cellulose in Gummi oder Schleim zu verwandeln, aus Stärke Dextrin zu bilden, das milchig ausgeschiedene Guajakharz zu bläuen und beim Kochen mit Orcin und Salzsäure die von Cyrill Reichl²⁾ aufgefundene, von ihm dem betreffenden Kohlenhydrat selbst zugeschriebene, Reaction zu geben, die im vorliegenden Falle im Wesentlichen auf die Bildung eines, sich unlöslich abscheidenden blauen, in Weingeist löslichen Farbstoffes hinausläuft. Wiesner nannte dieses Ferment «Gummiferment» und glaubte in seiner Arbeit gezeigt zu haben, dass dasselbe im Pflanzenreiche eine weite Verbreitung habe und in den Pflanzen aus Cellulose nicht nur die meisten Gummiarten des Handels erzeuge, sondern auch das im Holze vorkommende Holz- und Wundgummi, das beim Gummifluss vieler Bäume austretende Gummi, ja sogar auch den Pflanzenschleim mancher Samenschalen, wie der Lein-, Quitten- und Floh-

¹⁾ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch., Bd. 92 (1885), S. 40.

²⁾ Berichte d. österr. Gesellsch. zur Förderung d. chem. Ind., Bd. I (1879), S. 74.

samen. Betrachtet man die Summe dieser, dem Gummiferment zugeschriebenen Eigenschaften zunächst nur vom rein chemischen Standpunkte, so kann man sich eines Zweifels daran nicht erwehren, dass dieselben dem wirklichen Thatbestande genau entsprechen sollten. Es muss vor Allem auffallen, dass ein und dasselbe Ferment in verschiedenen Pflanzen aus Cellulose ganz verschiedene Gummi- und Schleimarten erzeugen soll. Es soll in einem Falle arabinsaure Salze (arabisches Gummi), in einem zweiten Falle metarabinsaure Salze (Kirschgummi), in einem dritten pektin- und bassorinartige Körper (Traganth), in einem vierten verschiedene Pflanzenschleime geben, die ihren chemischen Eigenschaften nach bekanntlich verschiedene Körper sein müssen (Lein-, Quitten- und Flohsamenschleim) und endlich auch jenes Gummi zu liefern im Stande sein, welches einen wesentlichen Bestandtheil verholzter Zellwände bildet und als Wundgummi zur Verstopfung verletzter Gefässe dient. Wenn auch zur Erklärung der wesentlichen Verschiedenheiten der durch das Gummiferment angeblich erzeugten Körper, die ja vielfach Gemenge sind, angenommen werden könnte, dass bei der Entstehung derselben neben der Wirkung des erwähnten Fermentes noch ein oder mehrere andere Vorgänge gleichzeitig verlaufen und so verschiedene Gemenge mehrerer Verbindungen entstehen, welche Annahme ja viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, so reicht dies doch entschieden nicht zur Aufklärung aller sich hier aufdrängenden Fragen aus und man kann sich der Anschauung nicht entziehen, dass Wiesner dem Gummiferment denn doch eine allzu grosse Leistungsfähigkeit zumuthet. Aber noch andere, gewichtige Bedenken drängen sich gegen die Zuverlässigkeit der Wiesnerschen Angaben auf. Wiesner gibt an, dass sein Gummiferment aus Stärke Dextrin, aus Cellulose Gummi oder Schleim bilde. Ganz abgesehen davon, dass «Gummi» und «Schleim» chemisch genommen sehr unbestimmte Begriffe sind, ist vor Allem die Art und Weise, wie Wiesner diese seine Angaben zu erhärten sucht, nichts weniger als Vertrauen erweckend. Es gelang ihm nicht, die aus Geweben abgeschiedene Cel-

lulose durch das Gummiferment in Gummi zu verwandeln, er schliesst aber auf diese Umwandelbarkeit aus der klärenden Wirkung des Fermentes auf Stärkekleister, wobei die «Cellulosehäute» der Stärkekörner in Lösung übergehen, sowie aus dem Verhalten desselben in solchen Pflanzengeweben, die in Gummi- oder Schleimumwandlung begriffen sind. Hier liegt vor Allem eine Verwechslung der Stärkcellulose oder Farinose mit der eigentlichen Cellulose vor. Die ausführlichste Untersuchung über die erstere haben Brown und Heron¹⁾ im Jahre 1879 veröffentlicht. In derselben zeigten sie, dass die unlösliche Stärkcellulose der Stärkehäute (sie unterscheiden auch noch eine lösliche Stärkcellulose) schon beim Kochen mit Wasser zu $\frac{1}{3}$ unter Granulosebildung in Lösung übergeht und dass der ungelöst zurückbleibende Theil in verdünnter kalter Kalilauge leicht vollständig löslich ist, welche Lösung schon beim Stehen in der Kälte, rascher bei mässigem Erwärmen abermals Granulose liefert. Die Stärkcellulose hat somit ganz andere Eigenschaften als die echte Cellulose und ist daher ein von dieser gänzlich verschiedener, der Granulose sehr nahe stehender Körper, aus dessen Verhalten zu einem Ferment durchaus nicht ein Rückschluss auf das gleiche Verhalten echter Cellulose zu diesem Fermente gemacht werden kann. Diese Stütze ist also hinfällig. Die zweite, das Verhalten des Fermentes in gummierzeugenden Geweben, wird noch im Folgenden als nichtig erwiesen werden. So steht es also mit der Wirkung des Gummifermentes auf Cellulose. Aehnlich ist es auch um jene bestellt, welche es auf Stärkekleister ausüben soll. Wiesner sagt wiederholt und ausdrücklich, dass er bei der Einwirkung fermenthaltiger Gummilösung auf Stärkekleister keine Spur eines, Fehling'sche Lösung reducirenden Körpers erhalten habe. Ich war daher sehr erstaunt, als ich bei Wiederholung der Versuche stets Reduction der Fehling'schen Lösung beobachtete. Aber noch mehr erstaunte ich bei der Wahrnehmung, dass auch schon die ursprüngliche Gummilösung, ohne Zusatz von

¹⁾ Lieb. Annal., Bd. 199, S. 189.

Stärkekleister, Fehling'sche Lösung reducirte. Und in der That gibt auch z. B. Flückiger an, dass das arabische Gummi stets kleine Mengen von Zucker enthalte¹⁾. Ich prüfte 18 verschiedene, theils ost-, theils westafrikanische Gummisorten, die zum Theil der Sammlung entnommen, zum Theil frisch gekauft worden waren, auf ihr Verhalten gegen Fehling'sche Lösung und fand bei allen, mit einer einzigen Ausnahme, Kupferreductionsvermögen vor. Diese eine, sich abweichend verhaltende Sorte war ein Dschidda- (Gedda-) Gummi. Als von diesem eine neue Probe geprüft wurde, zeigte dieselbe jedoch, wie die anderen Sorten, Kupferreduction, so dass offenbar im ersten Falle nur zufällig ein zuckerfreies Stückchen vorgelegen hatte. Unter solchen Umständen ist es nicht gut möglich anzunehmen, die von Wiesner benützten Gummisorten wären zufällig alle zuckerfrei gewesen. Die natürliche Erklärung dafür, dass ihm der Zuckergehalt derselben entging, dürfte wohl darin zu suchen sein, dass er fast stets mit sehr verdünnten Lösungen arbeitete. Wie später gezeigt werden wird, ist die Menge des Zuckers in den Gummisorten nur sehr gering (sie wurde bei zwei Sorten zu 0,6 und 1,1% gefunden). Wiesner nahm nun gewöhnlich nur zweiprocentige Gummilösungen und einhalbprocentigen Kleister, so dass er es nur mit sehr kleinen Zuckermengen zu thun hatte, da eine solche Lösung nur wenige Hundertstel Procente Zucker enthält. Ich überzeugte mich, dass unter solchen Umständen, selbst im auffallenden Lichte, das ausgeschiedene Kupferoxydul nicht wahrgenommen werden kann und erst nach dem Absetzen sichtbar wird. Dieses Absitzenlassen muss offenbar versäumt worden sein. Hieraus geht hervor, dass die Wiesner'sche Angabe, das Gummiferment erzeuge aus Stärkekleister nur Dextrin und keinen reducirenden Zucker, nicht erwiesen ist. Man sieht hieraus, dass die eigentliche Art der Wirkung des Fermentes sowohl auf Cellulose wie auf Stärkekleister noch ganz unsicher ist, wodurch die gleich eingangs ausgesprochenen

¹⁾ Pharmakognosie d. Pflanzenreichs, II. Aufl., S. 5.

Zweifel an der Behauptung, dass dasselbe die meisten im Pflanzenreiche vorkommenden Gummi- und Schleimarten erzeuge, neue Nahrung gewinnen.

Aber es ist noch eine dritte, von Wiesner seinem Gummi-ferment zugeschriebene Eigenschaft, welche einer strengeren Prüfung nicht Stand hält. Dies ist die Reichl'sche Probe mit Orcin und Salzsäure. Schon Reichl gab an, dass auch Dextrin, Stärke, Cellulose, Traubenzucker, Rohrzucker und Milchzucker mit Orcin und Salzsäure ähnliche Erscheinungen liefern wie arabisches Gummi, Kirschgummi und Bassorin, und dass der Unterschied nur in der Farbe liegt, indem die erstgenannten Körper «gelbe bis braungelbe Farbstoffe liefern, welche in Weingeist mit gelber, röthlich- bis braungelber Farbe löslich sind». Ferner bekam er «mit einem Holzgeschliefer», sowie mit «gebleichtem Strohstoff» (!) «violette und blaue Färbungen, welche mit den bei den Gummiarten auftretenden grosse Aehnlichkeit» besaßen. Schon hier-nach muss sich als wahrscheinlichste Annahme aufdrängen, dass alle diese Orcinreactionen nicht, wie Wiesner meint, von einem in geringer Menge vorhandenen Fermente, sondern von dem betreffenden Kohlenhydrat selbst herrühren, denn sonst müsste man die sehr unwahrscheinliche Annahme machen, dass alle die oben genannten Kohlenhydrate ein Ferment enthalten. Und in der That hat Wiesner für diese seine Annahme, dass das Ferment die Ursache der Orcin-reaction sei, einen eigentlichen Beweis nicht erbracht, sondern nur einen Wahrscheinlichkeitsgrund angegeben. Er behauptet nämlich, dass die Diastase des Gerstenmalzes und das thierische Pepsin mit Orcin und Salzsäure ganz ähnliche Erscheinungen geben, wie das arabische Gummi, und der Unterschied nur in der Farbe liege, woraus er ohne Weiteres schliesst, dass die Reaction von dem Fermente selbst herrühre. Führt man nun diese Reactionen mit gewöhnlichem Malzauszug und mit käuflichem Pepsin aus, so erhält man allerdings genau dieselben Erscheinungen, wie sie Wiesner beschreibt. Aber der Malzauszug enthält Dextrin und Maltose, das käufliche Pepsin Milchzucker, welcher ihm absichtlich beigelegt wird,

also Kohlenhydrate, von denen das Verhalten zu Orcin und Salzsäure ganz wohl herrühren könnte. Da nun Wiesner sowohl über Abstammung wie über Reinheit der beiden von ihm zum Vergleich herangezogenen Fermente gar nichts angibt, so mussten die Versuche mit sorgfältig gereinigten Körpern wiederholt werden. Durch Behandeln der gut gewaschenen, frischen Schleimhaut eines Schweinemagens mit verdünnter Salzsäure von 1:1000 wurde eine Pepsinlösung dargestellt, welche Würfel von geronnenem Eiweiss kräftig verdaute. Diese Pepsinlösung gab mit Orcin und Salzsäure selbst nach 4 Minuten andauerndem Kochen nichts Anderes als eine blasse Rothfärbung, welche indess auch schon beim Kochen mit Salzsäure allein entstand. Kocht man dagegen Milchzucker, der, wie schon erwähnt, dem käuflichen Pepsin stets beigemischt wird, mit Orcin und Salzsäure, so tritt sofort die von Wiesner für das Pepsin beschriebene Erscheinung auf. Es entsteht eine rothe Flüssigkeit, die einen schmutzig violettrothen Niederschlag abscheidet, der sich in Weingeist mit rother Farbe löst. Hier kann also nicht der geringste Zweifel obwalten, dass die Reaction vom Milchzucker und nicht vom Fermente herrührt. Ganz ähnlich ist es auch bei der Diastase. Kalt bereiteter Malzauszug wurde dreimal mit Alkohol gefällt, mit Weingeist gewaschen und dann jedesmal sein Verhalten zu Stärkekleister, Guajakharz und Orcin mit Salzsäure geprüft. Die erhaltene Lösung erwies sich stets als kräftig wirkendes Ferment und bewirkte eine tiefe Bläuung des milchig ausgeschiedenen Guajakharzes. Die dreimal gereinigte Diastase gibt mit Orcin und Salzsäure erst nach 4 Minuten langem Kochen eine blass röthliche Färbung, aber keinen Niederschlag. Nach 5—6 Minuten entsteht eine sehr geringe Menge eines dunkelvioletten Niederschlages. Beim ruhigen Stehen wird dann die Flüssigkeit während des Abkühlens schmutzig grünlich und scheidet noch etwas von dem Niederschlag ab. Dieser löst sich in Alkohol mit anfangs blass violetter, rasch grünlich gelb werdender Farbe. Die nur ein- oder zweimal gefällte Diastase verhält sich ähnlich, nur tritt hier der Niederschlag etwas früher und reichlicher

auf. Schon dies weist darauf hin, dass die noch auftretende Reaction von einer geringen Menge einer Verunreinigung herrührt, welche höchst wahrscheinlich Dextrin sein dürfte; das ja in Alkohol sehr schwer löslich ist. Jeder Zweifel wird übrigens behoben, wenn man das alkoholische Filtrat von der ersten Fällung der Diastase mit Alkohol, welches der Hauptsache nach aus Dextrin und Maltose besteht, auf sein Verhalten zu Orcin und Salzsäure prüft. Um jede etwa noch vorhandene Spur von Diastase aus demselben zu entfernen, wurde es am Wasserbade zur Trockene gebracht, mit Wasser und Alkohol aufgenommen, filtrirt, abermals eingedampft und in wenig Wasser gelöst. Diese Lösung, welche nun völlig frei von Diastase sein musste, gab beim Kochen mit Orcin und Salzsäure sofort eine tief gelbrothe Lösung, welche, ohne violett zu werden, einen schmutzig grünlich-braunen Niederschlag lieferte, der sich in Weingeist mit grünlich-brauner Farbe löste. Genau in der gleichen Weise verhält sich auch frischer Malzauszug und Wiesner gibt dasselbe Verhalten für «Diastase» an. Möglichst reine Diastase verhält sich indess, wie man aus einem Vergleich mit der früheren Angabe sieht, anders. Es ist sehr wahrscheinlich, dass ganz reine Diastase durch Orcin und Salzsäure überhaupt nicht verändert wird. Es wurde aber eine so weitgehende Reinigung nicht versucht und zwar deshalb, da C. J. Lintner¹⁾, selbst nach zehnmaliger Fällung der Diastase mit Alkohol, mit derselben immer noch die von Molisch angegebene Reaction auf Kohlenhydrate mit Thymol und Schwefelsäure erhielt. Lintner glaubt daher auch, dass die Diastase vielleicht ein Kohlenhydrat in ihrem Moleküle enthalten könnte, doch ist nicht zu übersehen, dass beim Reinigen durch Fällern mit Alkohol die letzten Spuren Dextrin nicht leicht entfernbar sein dürften. Auch ist zu beachten, dass nach Nickel²⁾ auch Alloxan und Kreatin, deren Vorhandensein im Diastase-moleküle ja möglich wäre, mit Phenolen und Säure schöne

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem., N. F., Bd. 36 (1887), S. 481.

²⁾ D. Farbenreaktionen d. Kohlenstoffverbindg., Dissert., Berlin, Peters 1888, S. 25.

Farbenreactionen geben. Wie dem nun auch sein mag, jedenfalls ist durch das bis jetzt Mitgetheilte der unzweifelhafte Beweis erbracht, dass die von Wiesner der Diastase zugeschriebene Reaction thatsächlich durch die Kohlenhydrate des Malzauszuges hervorgebracht wird. Sollte sich auch später bei einer ganz unzweifelhaft reinen Diastase immer noch eine schwache Reaction mit Orcin und Salzsäure vorfinden, so müsste sie, wie aus dem Folgenden noch klar hervorgehen wird, wahrscheinlich auch in diesem Falle auf ein Kohlenhydrat bezogen werden, das dann offenbar einen wesentlichen Bestandtheil des Diastasemoleküls bilden würde.

Durch diese Versuche ist somit erwiesen, dass das von Wiesner der Diastase und dem Pepsin zugeschriebene Verhalten zu Orcin und Salzsäure diesen Fermenten nicht zukommt, sondern von Kohlenhydraten herrührt. Damit ist aber die einzige Stütze der Wiesner'schen Annahme gefallen, dass die Reichl'sche Gummiprobe von dem im Gummi vorkommenden Ferment herrühre, und es steht nunmehr fest, dass sie nur durch das Kohlenhydrat selbst hervorgerufen wird. Diese Erkenntniss ist aber von weiteren wichtigen Folgen begleitet. Wiesner hat sich nämlich in einer grossen Zahl von Fällen behufs Nachweisung des «Gummifermentes» auf die Orcinreaction beschränkt und es ist somit die scheinbar weite Verbreitung im Pflanzenreiche, welche er demselben zuschreibt, nur eine Folge der weiten Verbreitung der Kohlenhydrate, während das wirkliche Verbreitungsgebiet des Fermentes ungemein zusammenschrumpft. Ich überzeugte mich, dass der Schleim der Flohsamen, Lein- und Quittensamen kein Ferment enthält. Er bläut weder Guajakharz, noch verändert er Stärkekleister. Was den Traganth betrifft, so bläute von 5 untersuchten Sorten nur eine Guajakharz. Wiesner behauptet, dass man bei möglichst vollkommenem Aufquellen und gleichmässigem Verrühren des Traganthschleimes die Guajakreaction immer erhalte. Dies ist aber nicht richtig. Während die eine Traganthsorte auch ohne die erwähnte Vorsichtsmassregel die Reaction stets gab, konnte sie bei den 4 anderen trotz aller Mühe und selbst nach

stägigem Quellen nicht erhalten werden. Die Bläuung des Guajakharzes beweist aber bekanntlich für sich allein noch nichts für die An- oder Abwesenheit eines Fermentes, wie schon Baranetzky zeigte¹⁾, und eine unmittelbare Prüfung des Tragantbes mit Kleister dürfte nicht leicht ausführbar sein, da derselbe meist Stärke enthält. Dass alle 5 Tragantarten eine sehr kräftige Orcinreaction gaben, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. Es ist somit die Anwesenheit eines Fermentes im Tragant nur für manche Sorten wahrscheinlich, aber nicht erwiesen, die Abwesenheit desselben in den meisten Sorten dagegen sehr wahrscheinlich. Das Gummi der Myrrhe und des Stinkasants hat Wiesner nur mit Hilfe von Guajakharz und Orcin auf ihren Fermentgehalt geprüft, die Anwesenheit des Fermentes ist also auch hier zweifelhaft. Dasselbe gilt auch für die Nachweisung im Holze und in jenen Geweben, welche nur unter dem Mikroskope geprüft wurden, da in diesen Fällen ausschliesslich die Orcinprobe Verwendung fand, so dass kein Grund zur Annahme der Anwesenheit eines Fermentes vorliegt. Unzweifelhaft nachgewiesen ist dasselbe somit nur im Akaziengummi, in den Gummiarten und dem Wundrindengewebe der Steinfrüchtler («Kirschgummi») und in einigen seltenen Gummiarten, welche Wiesner auf Seite 53 seiner Arbeit zusammengestellt hat.

Nachdem nunmehr feststeht, dass die Orcinprobe mit dem Gummiferment nichts zu thun hat, ist es auch möglich, die früher (S. 455) noch offen gelassene Lücke in der Widerlegung der Ansicht, dass Cellulose durch dasselbe in Gummi oder Schleim verwandelt werde, auszufüllen. Es wurde früher erwähnt, Wiesner stütze diese seine Ansicht auch auf das Verhalten des Fermentes in solchen Geweben, deren Zellwände in einer Gummi- oder Schleimumwandlung begriffen sind. Er glaubte nachgewiesen zu haben, dass in den Zellen solcher Gewebe das Ferment zuerst im Inhalt erscheint, dann in die Wand eintritt und im Inhalt abnimmt, um sich

¹⁾ Die stärkeumbildenden Fermente in den Pflanzen. Leipzig 1878.

schliesslich in dem neu entstandenen Gummi vorzufinden. Daraus schloss er, dass das Ferment die Zellwand in Gummi verwandelt habe. Bei allen diesen Untersuchungen benützte er aber zum Nachweis des Fermentes ausschliesslich die Reaction mit Orcin und Salzsäure, welche, wie eben gezeigt wurde, nicht von einem Fermente, sondern von Kohlenhydraten herrührt. Es ist somit auch diese Stütze unhaltbar und die Annahme daher unberechtigt, dass das Gummiferment Cellulose in Gummi oder Schleim zu verwandeln vermöchte.

Da in den bisherigen Erörterungen die Orcinprobe eine wichtige Rolle spielt, so möge es gestattet sein, auf die chemischen Vorgänge beim Zustandekommen derselben etwas näher einzugehen, wodurch es möglich sein wird, den inneren Zusammenhang der Verhältnisse klar zu erkennen und jeden Zweifel an der hier gegebenen Deutung zu heben. Unsere bisherigen chemischen Kenntnisse lassen keinen Zweifel daran, dass sich die Umsetzung in der Weise abspielt, dass durch die Einwirkung der Salzsäure auf das Kohlenhydrat Furfurol entsteht und dieses mit dem Orcin den Farbstoff liefert. Es ist bereits wiederholt von verschiedenen Forschern gezeigt worden, dass die meisten Kohlenhydrate beim Erhitzen mit Säuren, manche sogar schon beim Kochen mit Wasser, kleinere oder grössere Mengen von Furfurol geben. Schon lange weiss man, dass beim Kochen von Getreidemehl, Sägemehl oder Kleie mit verdünnter Schwefelsäure Furfurol entsteht¹⁾. Seine Bildung beim Kochen von Zucker mit Wein- oder Milchsäure, ja selbst beim Kochen mit Wasser hat Förster kennen gelehrt²⁾ und Schiff hat seine Entstehung beim Kochen von Blumenkohl und «wahrscheinlich jeder zarteren Cellulose» mit Wasser dargethan³⁾. In besonders reichlicher Menge erhielten Stone und Tollens das Fur-

¹⁾ Stenhouse, Lieb. Annal., Bd. 35, S. 301; Fownes, ebendas., Bd. 54, S. 52.

²⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 15, S. 230, 322.

³⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 20, S. 540; Lieb. Annal., Bd. 239, S. 380.

furool beim Erhitzen mit Schwefelsäure aus allen sogenannten Pentaglycosen¹⁾ und deren zugehörigen Polysacchariden, so aus: Arabinose, arabischem Gummi, Kirschgummi, Traganth, Quittenschleim, Rübenschnitteln (welche Arabinsäure enthalten), aus Holzgummi und Holzzucker (Xylose), aus Biertrebern (Gerstenspelzen), Weizenstroh und dem daraus mit Natronlauge ausziehbaren Gummi, aus Weizenkleie, Holz und Jutfaser, welch' letzteren drei wahrscheinlich auch ein Gummi enthalten, das durch Hydrolyse Arabinose liefert²⁾. Allen und Tollens (a. a. O.) zeigten auch jüngst, dass sich für diese Furfurolarstellung Salzsäure besser eignet als Schwefelsäure. Ausserdem erhielten Stone und Tollens (a. a. O.) aus allen ihnen zugänglichen Kohlenhydraten beim Erhitzen mit Schwefelsäure so viel Furfurol, dass sich dasselbe mittels der Schiff'schen Probe (Anilin- oder Xylidinacetat) nachweisen liess. Uebrigens hat auch Tollens und seine Mitarbeiter wiederholt darauf hingewiesen, dass alle jene Kohlenhydrate, welche beim Erhitzen mit Säuren reichliche Mengen von Furfurol geben, sich beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure stets roth färben. Diese Thatsachen stellen es somit ganz ausser Frage, dass bei der Reichl'schen Orcinprobe Furfurol entstehen muss. Uebrigens kann man sich, wenn man mit dem Geruche sehr verdünnter Furfurollösungen vertraut ist, schon durch diesen überzeugen, dass beim Kochen von Gummi, Traganth u. dgl. mit Salzsäure Furfurol gebildet wird. Nun wissen wir aber aus den Arbeiten von Baeyer³⁾, Stenhouse⁴⁾ und H. Schiff⁵⁾, dass das Furfurol namentlich mit Phenolen und Basen der aromatischen Reihe eine sehr grosse Zahl prächtvoll gefärbter

¹⁾ Ueber diesen von Tollens eingeführten Ausdruck s. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 21, S. 2150.

²⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 21, S. 2148; ferner Wheeler und Tollens, ebendas., Bd. 22, S. 1046, und Lieb. Annal., Bd. 254, S. 304; Allen und Tollens, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 23, S. 137.

³⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 5, S. 26.

⁴⁾ Lieb. Annal., Bd. 156, S. 197.

⁵⁾ Lieb. Annal., Bd. 201, S. 355; Bd. 239, S. 349.

Verbindungen liefert, und durch die Arbeiten von H. Schiff¹⁾, Mylius²⁾ und L. v. Udránszky³⁾ ist es bekannt geworden, dass manche derselben schon bei den geringsten Spuren von Furfurol als deutliche Färbungen auftreten, so dass ihre Bildung als Probe auf dieses von geradezu staunenerregender Empfindlichkeit benützt werden kann. So hat z. B. Udránszky gezeigt (a. a. O.), dass man mit α -Naphtol und Schwefelsäure noch 0,0026 mgr. Furfurol deutlich nachweisen kann und 0,004 mgr. bereits eine so stark gefärbte Flüssigkeit geben, dass sie spektroskopisch geprüft werden kann. Es ist also gar nicht daran zu zweifeln, dass das Furfurol auch beim Kochen mit Orcin und Salzsäure einen Farbstoff liefern wird. Und in der That konnte ich mich durch den Versuch davon überzeugen, dass wässrige Lösungen von Furfurol von einem Gehalte von etwa 0,1—0,5% mit Orcin und Salzsäure beim Kochen Erscheinungen geben, die bis in's Kleinste mit jenen übereinstimmen, die bei der Reichl'schen Probe auftreten. Damit dürfte wohl diese Reaction, sowie ihr Zusammenhang mit den Kohlenhydraten vollständig aufgeklärt sein.

Eine auffallende Erscheinung bleibt jedoch immer noch unverständlich, nämlich die, dass die verschiedenen Kohlenhydrate sich gegen Orcin und Salzsäure nicht gleich verhalten, was doch der Fall sein müsste, wenn es sich stets nur um eine Wechselwirkung zwischen Orcin und Furfurol handelte. Zum Theil dürften dabei vielleicht die gegenseitigen Mengenverhältnisse, sowie andere, noch nicht genau bekannte Umstände eine Rolle spielen, wie ja auch Udránszky⁴⁾ mit reinem Furfurol nicht immer dieselbe Farbe erhielt. Es könnten dann jene Kohlenhydrate, welche viel Furfurol geben, sich anders verhalten als jene, die nur wenig liefern. Die Hauptursache dürfte aber in einem andern Umstande zu suchen sein. Die Theorie fordert nämlich das Vorhandensein von zwei Furfurolen, welche man, gerade so wie die ent-

¹⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 20, S. 540.

²⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chemie, Bd. 11, S. 492.

³⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chemie, Bd. 12, S. 355.

⁴⁾ A. a. O., S. 364.

sprechenden Pyrolabkömmlinge, durch ein vorgeseztes α und β unterscheiden kann. Es ist nun ganz gewiss, dass die verschiedenen Kohlenhydrate nicht dasselbe, sondern entweder α - und β -Furfurol, manche vielleicht auch ein Gemenge beider geben werden, und es ist kaum daran zu zweifeln, dass diese beiden Furfurole gegen Phenole und Säuren ein ungleiches Verhalten zeigen werden. Dazu kommt noch, dass bei der Einwirkung von Säuren auf gewisse Kohlenhydrate jedenfalls auch Homologe des Furfurols entstehen. Ein solches höheres Glied der Furfurolreihe, nämlich ein Methylfurfurol, ist erst kürzlich von Maquenne¹⁾, sowie von Bieler und Tollens²⁾ fast gleichzeitig in dem sog. Fucusol aufgefunden worden, welches seinerzeit Stenhouse durch Destillation von Tangen (Fucus-Arten), Moosen (Sphaqnum) und Flechten (Cetraria islandica, Usnea u. a.) mit verdünnter Schwefelsäure erhalten hatte, und Maquenne fand weiter, dass dieses Methylfurfurol auch bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Rhamnose entsteht. Nachdem es nun aber acht verschiedene Methylfurfurole geben muss³⁾, die sich jedenfalls gegen Phenole und Säuren nicht alle gleich verhalten werden, so ist hiermit, sowie durch die Möglichkeit der Entstehung zweier verschiedener Furfurole, schon eine genügende Grundlage geschaffen, um die Verschiedenartigkeit der Farbenerscheinungen mit Orcin und Salzsäure bei verschiedenen Kohlenhydraten zu erklären.

Hier wäre nun noch zu erwähnen, dass Udránszky auch durch Destillation von ganz reinen Eiweissstoffen mit Schwefelsäure Furfurol erhalten hat, was er als Beweis für das schon vielfach vermuthete Vorhandensein von Kohlenhydraten im Eiweissmoleküle⁴⁾ ansieht. Daraus erklärt sich

¹⁾ Compt. rend., Tome 109, p. 571, 603.

²⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 22, S. 3062.

³⁾ Nicht vier, wie Maquenne (a. a. O.) meint, da sowohl das α - wie das β -Furfurol vier verschiedene Methylfurfurole geben müssen.

⁴⁾ Nach den gegenwärtigen Kenntnissen wäre dies ein Beweis für das Vorhandensein von Pentaglycosen, woraus sich auch erklären würde, dass Wehmer und Tollens aus Eiweissstoffen keine Lävulinsäure erhalten konnten.

nun ganz ungezwungen, weshalb Wiesner die Reichl'sche Probe auch mit dem Inhalte lebender Zellen erhielt, da ja dieser, wenn auch vielleicht nicht immer Kohlenhydrate, so doch sicherlich stets Eiweissstoffe enthielt. Ferner erscheint hierdurch auch die früher gemachte Schlussfolgerung berechtigt, dass auch im Molekül der Diastase Kohlenhydratgruppen anzunehmen wären, falls es sich herausstellen sollte, dass auch ganz reine Diastase mit Phenolen und Säuren Farbenerscheinungen gibt.

Nach den bisherigen Ausführungen liegt die Annahme sehr nahe, dass die meisten, oder vielleicht gar alle Farbenreactionen auf Kohlenhydrate, bei welchen Phenole oder Basen der aromatischen Reihe in Verbindung mit Säuren angewendet werden, also die Reactionen von Wiesner, Molisch, Niggl, Reichl, Ihl, auf der Bildung eines Körpers der Furfurolgruppe beruhen, welcher erst mit den jeweilig angewandten Verbindungen der Benzolreihe den betreffenden Farbstoff gibt. Da dies jedoch nur weitere Untersuchungen entscheiden können und der Gegenstand hier auch nicht hereingehört, so enthalte ich mich jeder weiteren Aeusserung über denselben.

Durch die voraufgegangenen Erörterungen ist gezeigt worden, dass die Art der chemischen Wirkung des Gummifermentes noch nicht mit Sicherheit bekannt ist, und ich stellte mir daher die Aufgabe, dieselbe näher zu untersuchen. Vor Allem trachtete ich zu ermitteln, wie das Ferment auf Stärkekleister wirkt. Nachdem alle Versuche, es im reinen Zustande darzustellen, misslangen und es auch auf keine Weise gelingen wollte, eine zuckerfreie Gummilösung zu erhalten, ohne dabei das Ferment zu zerstören, so blieb zur Entscheidung der Frage, ob dasselbe aus Stärkekleister Zucker bilde, nichts Anderes übrig, als in einer grösseren Menge einer Gummilösung den Zuckergehalt vor und nach der Einwirkung auf Kleister zu bestimmen. Hierzu wurde eine Allihn'sche Kupferlösung benützt. Da selbst in ziemlich dicken Gummilösungen die Menge des Zuckers weit unter jener bleibt, welche gefordert wird, wenn die Bestimmung

unbedingt richtige Zahlen geben soll, und da auch die Art des vorhandenen, sowie des etwa gebildeten Zuckers nicht bekannt ist, so musste ich auf die Ermittlung unbedingt richtiger Zahlen verzichten und mich mit Verhältnisszahlen begnügen. Zur Berechnung wurde angenommen, dass 1 ccm. der Allihn'schen Lösung 5 mgr. Zucker entspricht. Zu jeder Bestimmung wurden etwa 5—7 Titirungen in der bekannten Weise ausgeführt.

Es wurde zunächst ein Versuch mit einer 5procentigen Lösung von Dschidda-Gummi gemacht. 10 ccm. derselben verbrauchten 3 ccm. einer fünffach verdünnten Allihn'schen Lösung, was, nach obiger Annahme, einem Gehalte von 0,6% Zucker im lufttrockenen Gummi und 0,03% in der Lösung entspräche. Es wurde nun eine grössere Zahl von Proben aus je 10 ccm. dieser Gummilösung und je 2 ccm. eines 1/2procentigen Kartoffelstärkekleisters gemischt, unter Baumwollverschluss 24 Stunden stehen gelassen und dann wieder mit der Fünftel-Allihn-Lösung titirt. Dieselben verbrauchten nunmehr 7 ccm. derselben. Daraus berechnet sich, dass das in 100 gr. lufttrockenem Gummi enthaltene Ferment 0,8 gr. Zucker erzeugt haben würde und dass hierbei je 100 gr. lufttrockene Stärke 30 gr. Zucker liefern würden, d. h. dass die Menge des durch das Ferment gebildeten Zuckers 40% der lufttrockenen Stärke beträgt.

Um stärkere Wirkungen erzielen und mit einer unverdünnten Allihn'schen Lösung arbeiten zu können, wurde eine 10procentige Gummilösung hergestellt und dazu ein sehr reines, fast farbloses arabisches Gummi verwendet¹⁾. 10 ccm. dieser Lösung reducirten 2,2 ccm. der unverdünnten Allihn'schen Lösung, woraus sich der Zuckergehalt des lufttrockenen Gummis auf 1,1%, jener der Lösung auf 0,11% berechnet. Dann wurde 1 gr. Kartoffelstärke mit 10 ccm. Wasser verkleistert, hierauf mit 100 ccm. der Gummilösung gemischt und nach 4 1/2 Tagen von dem noch ungelöst gebliebenen Antheil des

¹⁾ Dunkel gefärbte Sorten, die, wie es scheint, mehr Ferment enthalten, eignen sich nicht zum Titiren.

Kleisters durch Filtriren getrennt. Für je 11 cbcm. (welche in Folge der Verdünnung mit Kleister den früheren 10 cbcm. entsprechen) wurde nun ein Verbrauch von 5,2 cbcm. Allihn'scher Lösung gefunden, woraus sich ergibt, dass der Zuckergehalt der Lösung von 0,11% auf 0,26% gestiegen war und dass das in 100 gr. lufttrockenem Gummi enthaltene Ferment 1,5 gr. Zucker neu erzeugt hätte.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor, dass das im arabischen Gummi vorkommende Ferment Stärkekleister nicht bloß in Dextrin verwandelt, wie Wiesner angab, sondern aus demselben auch namhafte Mengen Zucker erzeugt, sich also ganz ähnlich verhält wie Diastase. Da es auch, so wie diese, das milchig ausgeschiedene Guajakharz ohne Zusatz von Wasserstoffsperoxyd bläut, was andere Fermente nicht thun, so kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass es ein der Diastase sehr nahe stehendes Ferment, vielleicht sogar Diastase selbst ist. Die Art des durch dasselbe gebildeten, und des im Gummi schon ursprünglich vorhandenen Zuckers wurde nicht untersucht. Ebenso wurde auch nicht genauer geprüft, ob der neben dem Zucker aus dem Kleister entstehende Körper wirklich Dextrin ist, was allerdings am wahrscheinlichsten ist. Dagegen wurde ein Versuch gemacht, um zu ermitteln, ob nicht die Menge des im Gummi enthaltenen Fermentes mit der Farbe der betreffenden Sorte in Zusammenhang steht. Aus einem sehr gemischten Dschesiri- (Geziri-) Gummi wurden 6 Sorten ausgelesen, deren Farbe eine Stufenleiter vom dunkelsten Rothbraun bis zu völliger Farblosigkeit bildete. Je 0,1 gr. derselben wurden in 1 cbcm. Wasser gelöst und dann alle 6 Proben rasch hinter einander mit Guajaklösung versetzt. Es war sehr deutlich zu erkennen, dass die dunkleren Lösungen viel rascher und kräftiger das Guajakharz bläuten als die hellen, woraus jedenfalls auf einen grösseren Fermentgehalt der ersteren geschlossen werden kann. Ob dies eine allgemeine Erscheinung ist, könnten erst umfangreichere Versuche lehren.

Was für eine Bedeutung nun das in den Gummiarten vorkommende Ferment für dieselben, sowie für die Pflanze

hat. lässt sich mit Sicherheit noch nicht sagen. Jedenfalls ist es nicht der Urheber der eigentlichen Gummi- und Schleimbildung. Nichts berechtigt uns gegenwärtig zu der Annahme, dass die Gummi- und Schleimarten im Pflanzenreiche durch ein Ferment gebildet werden, und die sich hierauf beziehenden, von Wiesner aufgestellten Sätze sind daher wieder aus der Pflanzenphysiologie zu streichen. Bei der allgemeinen Verbreitung stärkeumbildender Fermente, die aus Baranetzky's Versuchen gefolgert werden muss, ist wohl die Annahme am wahrscheinlichsten, dass das Ferment ein zufälliger, d. h. ein zur Gummibildung nicht nothwendiger Bestandtheil der betreffenden Gewebezellen war, und dass es die kleine Menge von Zucker, welche fast stets in den Gummiarten vorkommt, erzeugt habe. Letztere Annahme würde natürlich erst dann in hohem Grade wahrscheinlich werden, wenn nachgewiesen werden könnte, dass die in den Gummiarten vorkommende Zuckerart übereinstimmt mit jener, welche durch das in ihnen vorfindliche Ferment aus einem Kohlenhydrat der betreffenden Pflanze erzeugt wird.

Die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungen lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Das von Wiesner in den Gummiarten aufgefundenene «Gummiferment» ist nicht der Urheber der eigentlichen Gummibildung. Ebenso wenig hat es mit der Bildung der Pflanzenschleime etwas zu thun. Es vermag Cellulose nicht in Gummi oder Schleim zu verwandeln, bildet dagegen aus Stärkekleister ungefähr 40% (bezogen auf lufttrockene Stärke) einer reduzierenden Zuckerart und wahrscheinlich gleichzeitig ein Dextrin. Die kleine Menge von Zucker, welche fast immer im arabischen Gummi nachgewiesen werden konnte, dürfte wahrscheinlich ein Erzeugniss seiner Thätigkeit sein.

2. Die Behauptung Wiesner's, dass die Reichl'sche Gummiprobe (Kochen mit Orcin und Salzsäure) vom Gummiferment herrühre, ist irrig. Dieselbe wird vielmehr durch das Kohlenhydrat selbst hervorgebracht und kommt in der

Weise zu Stande, dass durch die Salzsäure aus dem Kohlenhydrat Furfurol gebildet wird, welches mit dem Orcin den Farbstoff liefert.

3. Pepsin, das völlig frei von Kohlenhydraten ist, gibt mit Orcin und Salzsäure keinen gefärbten Niederschlag. Diastase, die durch Fällen mit Alkohol gereinigt wurde, gibt nur sehr geringe Mengen von demselben und dürfte sich, nach völliger Entfernung jeder Spur Dextrin, wie Pepsin verhalten.

4. Das Gummiferment ist bis jetzt mit Sicherheit nur im Akaziengummi, Kirschgummi, einigen selteneren Gummiarten und im Wundrindengewebe der Steinobstarten nachgewiesen und dürfte sich wohl auch in allen anderen Geweben, welche fermenthaltige Gummiarten liefern, vorfinden. Dagegen ist sein Vorkommen in schleimgebenden Geweben und im Holze zweifelhaft und unwahrscheinlich. Die Tragantharten scheinen es, wenn überhaupt, nur manchmal zu enthalten. In den Pflanzenschleimen ist es nicht vorhanden.

5. Es scheint, dass die dunkleren Sorten des Akaziengummis meist reicher an dem Fermente sind, als die lichten.

Prag, deutsche technische Hochschule.