

Zur Chemie der pflanzlichen Zellmembranen.
Zweite Abhandlung.

Von

E. Schulze.

(Aus dem agricultur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)

(Der Redaction zugegangen am 14. Januar 1892.)

Die Untersuchungen, deren Ergebnisse ich in der nachfolgenden Abhandlung mittheile, schliessen sich an die von E. Steiger, W. Maxwell und mir ausgeführte Arbeit an, welche den Gegenstand einer unter dem gleichen Titel in dieser Zeitschrift¹⁾ publicirten Abhandlung bildet. Wenn auch in der Einleitung dieser letzteren Abhandlung schon das Ziel dargelegt ist, welches wir bei unseren Arbeiten verfolgten, so erscheint es doch zweckmässig, auch hier noch Einiges darüber zu sagen.

Dass die Zellwandungen verschiedener Pflanzen und Pflanzentheile sich gegen gewisse Reagentien ungleich verhalten, ist den Botanikern schon seit langer Zeit bekannt. Die Deutung dieser Erscheinung war eine wechselnde. Während manche Forscher annahmen, dass eine einheitliche Grundsubstanz (Cellulose) vorhanden sei, welche nur in Folge der Einlagerung der sog. inkrustirenden Substanzen nicht immer das gleiche Verhalten zeige, zweifelten Andere an der Einheitlichkeit der Grundsubstanz und glaubten die Existenz verschiedener Modificationen der Cellulose annehmen zu sollen. Es würde mich zu weit führen, wenn ich die Gründe an-

¹⁾ Bd. 14, S. 227—273.

geben wollte, welche für die eine oder andere Ansicht geltend gemacht worden sind; ich kann aber auf einen historischen Ueberblick verweisen, welchen R. Reiss¹⁾ in einer unlängst erschienenen Abhandlung über die Entwicklung unserer Kenntnisse von der Zusammensetzung der Zellmembranen gegeben hat.

Wie aus dem eben Gesagten schon hervorgeht, hat man sich bei Discussion der obigen Frage anfänglich nur auf mikrochemische Beobachtungen gestützt; makrochemisch ist der Gegenstand erst später bearbeitet worden. Auf letzterem Wege wurden Resultate erhalten, welche zu der Annahme zwingen, dass verschiedene Kohlenhydrate in den Zellwandungen sich vorfinden. Von diesen Resultaten seien folgende hier erwähnt: Nach einer von Koch²⁾ ausgeführten, später von Wheeler und Tollens³⁾ wiederholten Untersuchung liefert das Holzgummi, welches nach Prael⁴⁾ Zellwandbestandtheil ist, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Xylose (Holzzucker) und ist demnach verschieden von der bei der Hydrolyse in Traubenzucker übergehenden Cellulose. Eine von E. Steiger und mir⁵⁾ in den Samen von *Lupinus luteus* entdeckte und mit dem Namen Paragalactan belegte Substanz, welche nach der von Professor C. Cramer ausgeführten Untersuchung sich in den Zellwandungen der Cotyledonen vorfindet, liefert bei der Hydrolyse Galactose und beim Erhitzen mit Salpetersäure Schleimsäure — Producte, welche aus Cellulose bisher niemals erhalten wurden. R. Reiss⁶⁾ fand, dass die «Reserve-Cellulose» der Steinnüsse und mancher anderer Samen

¹⁾ Landw. Jahrbücher, Bd. 18, S. 716—723.

²⁾ Pharm. Zeitschrift für Russland, 1886, S. 683 und 768.

³⁾ Berichte der D. Chem. Gesellschaft, Bd. 22, S. 1046.

⁴⁾ Pringsheim's Jahrbücher, Bd. 19, Heft 1.

⁵⁾ Berichte d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 20 (1887), S. 290; ausführlicher in dieser Zeitschrift, Bd. 14, S. 227. In der ersteren Mittheilung ist aus Versehen angegeben, dass das Paragalactan im Endosperm der Samen von *Lupinus luteus* (statt «in den Cotyledonen») enthalten sei.

⁶⁾ Berichte d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 22 (1889), S. 609; ausführlicher in den Landwirthschaftlichen Jahrbüchern, Bd. 18, S. 711—765. Die Identität der Seminose mit Mannose ist durch die Arbeiten E. Fischer's und seiner Schüler bewiesen worden.

bei Behandlung mit Schwefelsäure in *Seminose* (*Mannose*) übergeht und demnach für verschieden von der gewöhnlichen Cellulose zu erklären ist.

Nachdem diese Ergebnisse gewonnen waren, musste es wünschenswerth erscheinen, die bezüglichen Untersuchungen weiter auszudehnen. Denn es konnte von vornherein für wahrscheinlich erklärt werden, dass man Kohlenhydrate, welche verschieden von Cellulose sind, noch bei anderen als den oben genannten Objecten in den Zellwandungen antreffen werde.

Auch musste untersucht werden, ob aus demjenigen Bestandtheil der Zellwandungen, welchen man im Gegensatz zu den oben genannten Stoffen als die eigentliche Cellulose bezeichnen kann, bei der Hydrolyse stets Traubenzucker entsteht oder ob in manchen Fällen statt dieser Zuckerart oder neben derselben andere Glucosen sich bilden; denn die Annahme, dass Cellulose bei der Hydrolyse Traubenzucker liefert, beruht lediglich auf dem Resultat einer mit Baumwolle ausgeführten Untersuchung.

Die Aufgabe, über die Beschaffenheit der kohlenhydratartigen Zellwandbestandtheile durch chemische Untersuchungen Aufschluss zu gewinnen, konnte also von vornherein für eine umfangreiche erklärt werden.

Einen Beitrag zur Lösung dieser Aufgabe sollen die Arbeiten liefern, deren Ergebnisse, insoweit sie nicht schon in unserer ersten Abhandlung enthalten sind, im Folgenden mitgetheilt werden¹⁾.

Ehe ich diese Mittheilungen beginne, ist Einiges über die Versuchsmethoden vorzuschicken; auch halte ich es für zweckmässig, gleich hier die Frage zu besprechen, was für Benennungen man den verschiedenen Zellwandbestandtheilen geben soll²⁾.

In Bezug auf den ersten Punkt ist Folgendes zu bemerken: Die Isolirung der Zellwandbestandtheile ist in der Regel mit

¹⁾ Eine kurze Mittheilung über die wichtigsten Resultate ist schon in den Berichten der D. Chem. Gesellschaft, Bd. 24, S. 2277, gemacht worden.

²⁾ Vgl. auch die in der vorstehenden Anmerkung citirte Mittheilung.

sehr grossen Schwierigkeiten verbunden. Wenn auch die Cellulose-Präparate, welche bei successiver Behandlung der fein gepulverten Pflanzensubstanzen mit Aether, Alkohol, verdünnten Säuren, verdünnten Alkalien und Oxydationsmitteln (z. B. dem F. Schulze'schen Reagens) zurückbleiben, zuweilen vielleicht einheitliche Substanzen sind¹⁾, so trifft dies doch nicht in der Mehrzahl der Fälle zu, wie aus den w. u. von mir zu machenden Mittheilungen zu ersehen ist. Ebenso ungünstig liegt die Sache bei den gegen Säuren und Alkalien wenig widerstandsfähigen Zellwandbestandtheilen. Wenn man z. B. auf die durch Behandlung mit verschiedenen Extractionsmitteln von Fett, Stärkmehl, Eiweissstoffen etc. möglichst befreite Zellfasermasse verdünnte Natronlauge einwirken lässt und die dabei in Lösung gegangenen Zellwandbestandtheile später durch Alkohol und Salzsäure ausfällt, so wird man vermuthlich nur selten einheitliche Substanzen erhalten; gesetzt aber auch, dass Letzteres der Fall sein sollte, so geben doch die äusseren Eigenschaften der so gewonnenen Producte niemals ein sicheres Kriterium dafür, dass einheitliche Stoffe vorliegen. Bei dieser Sachlage ist es von Wichtigkeit, die bei der Hydrolyse der Zellwandbestandtheile entstehenden Glucosen zu untersuchen, um aus der Beschaffenheit derselben Rückschlüsse auf die Natur der in den Zellwandungen enthaltenen Kohlenhydrate machen zu können. Lassen sich diese Glucosen isoliren, so ist es leicht, durch Feststellung ihres specifischen Drehungsvermögens, durch Untersuchung ihrer Osazone u. s. w. über ihre Beschaffenheit in's Klare zu kommen; andernfalls lassen sie sich nach den von Tollens und seinen Schülern ausgeführten Arbeiten an gewissen Umwandlungsproducten (Zuckersäure, Schleimsäure, Furfurol etc.) erkennen.

Nach diesem Verfahren charakterisirt man also die Zellwandbestandtheile durch die bei der Hydrolyse aus ihnen hervorgehenden Glucosen. Man kann dabei in manchen Fällen auch Aufschluss darüber erhalten, ob das Ausgangsmaterial einheitlicher Natur war

¹⁾ Abgesehen von den darin enthaltenen geringen Mengen von Asche und stickstoffhaltigen Substanzen.

oder nicht. Erhält man z. B. aus einem Zellwandbestandtheil nur eine Glucose, so ist es, wenn auch nicht völlig sicher, doch wenigstens wahrscheinlich, dass derselbe eine einheitliche Substanz war¹⁾. Entsteht ein Gemenge von zwei Glucosen, z. B. von Galactose und Mannose, so war die Muttersubstanz entweder ein Gemenge von zwei Kohlenhydraten, von denen das eine Galactose, das andere Mannose liefert, oder eine chemische Verbindung von zwei solchen Körpern. Das Letztere wird nur für wahrscheinlich erklärt werden können, falls man ungefähr gleiche Gewichtsmengen von Galactose und Mannose erhält; ist dies nicht der Fall und treten vielleicht sogar jene beiden Zuckerarten bei der Verarbeitung verschiedener Proben des gleichen Materials in wechselnden Quantitäten auf, so wird man anzunehmen haben, dass die Muttersubstanz nicht einheitlich war.

Was die Benennung der Zellwandbestandtheile betrifft, so ist die Nothwendigkeit, die verschiedenen kohlenhydratartigen Bestandtheile der Zellwandungen durch die Namen zu unterscheiden, nicht abzuweisen; sie ist auch von botanischer Seite vor Kurzem anerkannt worden²⁾. Es erscheint mir nun zweckmässig, die Bezeichnung Cellulose für diejenigen Zellwandbestandtheile zu reserviren, welche gegen heisse stark verdünnte Mineralsäuren widerstandsfähig sind und auch im Uebrigen die in den chemischen Handbüchern für Cellulose gewöhnlich angegebenen Eigenschaften besitzen; für die bei Einwirkung heisser verdünnter Mineralsäuren unter Glucosebildung leicht in Lösung gehenden Zellwandbestandtheile möchte ich dagegen die Gesamtbezeichnung Hemicellulosen³⁾

¹⁾ Für völlig sicher kann dies deshalb nicht erklärt werden, weil ein Anhydrid einer Glucose in mehreren Modificationen existiren kann.

²⁾ Und zwar durch R. Reiss, vgl. Landw. Jahrbücher, Bd. 18, S. 762.

³⁾ Zu dieser Stoffgruppe ist auch der durch Erhitzen mit stark verdünnter Schwefelsäure in Mannose (Seminose) überführbare Bestandtheil der Steinnüsse und anderer Samen zu rechnen. Da R. Reiss (loc. cit.) diesen Bestandtheil als «Reserve-Cellulose» bezeichnet hat, so würde ich für die ganze Stoffgruppe diesen Namen vorschlagen, falls es nicht unsicher wäre, ob die Glieder der Gruppe in den Pflanzen sämmtlich die Rolle von Reservestoffen spielen.

vorschlagen. Dass man die Existenz mehrerer Modificationen der Cellulose anzunehmen hat, ist aus den w. u. zu machenden Mittheilungen zu ersehen; dass mehrere Hemicellulosen existiren, ergibt sich schon aus den in unserer ersten Abhandlung mitgetheilten Versuchsergebnissen. Bei Benennung der einzelnen Glieder dieser letzteren Stoffgruppe kann man den bisherigen Usus beibehalten, nach welchem man die bei der Hydrolyse in Galactose, Arabinose, Xylose etc. übergehenden amorphen Kohlenhydrate¹⁾ als Galactane, Arabane, Xylane etc. bezeichnet und zur Unterscheidung der verschiedenen Modificationen den Namen die Buchstaben α , β , γ oder die Worte «Meta» und «Para» vorsetzt. Liefert eine Substanz gleichzeitig Galactose und Arabinose, bezw. Galactose und Mannose u. s. w., so kann man sie als Galacto-Araban, bezw. Galacto-Mannan u. s. w. oder mit ähnlichen Namen bezeichnen. Um die Namen in dieser Weise bilden zu können, muss man also wissen, was für Glucosen aus den Hemicellulosen entstehen.

Zum Beschluss der Einleitung sei noch erwähnt, dass ich bei Ausführung dieser Untersuchungen von den Herren Dr. E. Steiger, Dr. A. Likiernik und E. Winterstein unterstützt wurde. Ich spreche den Genannten für die mir geleistete Hilfe hier meinen Dank aus.

I. Zur Kenntniss der Hemicellulosen.

Die in unserer ersten Abhandlung gemachten Mittheilungen beziehen sich fast ausschliesslich auf diejenigen Zellwandbestandtheile, welche ich jetzt als Hemicellulosen bezeichne. Die Untersuchungen über diese Substanzen sind inzwischen von uns erweitert worden. Die dabei erhaltenen Versuchsergebnisse theile ich im Folgenden mit.

A. Die Hemicellulosen der Leguminosen-Samen.

Wie in unserer ersten Abhandlung mitgetheilt worden ist, enthalten die Samen der gelben Lupine (*Lupinus luteus*),

¹⁾ Als «Kohlenhydrate» bezeichne ich hier nicht nur diejenigen Substanzen, welche Tollens «wahre Kohlenhydrate» nennt, sondern auch die Pentagucosen und die bei der Hydrolyse in letztere übergehenden Substanzen.

der Sojabohne (*Soja hispida*), der Erbse (*Pisum sativum*) und der Ackerbohne (*Faba vulgaris* oder *Vicia faba*) eine von uns mit dem Namen Paragalactan belegte Hemicellulose, welche bei der Hydrolyse Galactose liefert. Dass aber aus derselben bei diesem Process neben letzterer Zuckerart auch noch eine Pentaglucose sich bildet, konnte daraus geschlossen werden, dass das Paragalactan beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrothe Flüssigkeit und bei der Destillation mit Schwefelsäure eine beträchtliche Furfurol-Quantität liefert.

Es schien angezeigt, noch einen Versuch zur Isolirung dieser Pentaglucose zu machen. Für diesen Zweck bedurften wir einer grösseren Quantität des Rohproducts. Zur Darstellung desselben kochten wir den aus ca. 2 Kilogramm entschälter Lupinensamen erhaltenen «paragalactanhaltigen Rückstand»¹⁾ mit 1½procentiger Schwefelsäure und verarbeiteten die dabei gewonnene zuckerhaltige Flüssigkeit in der früher beschriebenen Weise²⁾. Es resultirte ein Glucose-Syrup, welcher nach längerem Stehen sich in eine wenig gefärbte Krystallmasse verwandelte. Dieses Rohproduct wurde längere Zeit im Wasserbade mit so viel 95procentigem Weingeist erhitzt, dass nur ein Theil desselben sich löste. Die nach dem Erkalten vom Rückstand abgegossene Lösung wurde unter eine Glasglocke über concentrirte Schwefelsäure gestellt. Sie lieferte beim langsamen Verdunsten fast farblose Zucker-Krystalle, welche fractionsweise gesammelt wurden. Die beiden ersten Fractionen gaben beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure nur schwache Rothfärbung; bei der dritten Fraction dagegen trat diese Reaction sehr stark auf, bei der vierten

¹⁾ Mit diesem Namen haben wir in unserer ersten Abhandlung die Zellfaser-Masse bezeichnet, welche übrig bleibt, wenn man die auf's Feinste zerriebenen und mittelst Aethers entfetteten Lupinensamen mit kalter sehr verdünnter Kalilauge behandelt und sodann mit Wasser auswäscht. Es sei erwähnt, dass wir in diesem Falle das Auswaschen sehr sorgfältig ausführten und dass bei demselben, um das Alkali möglichst vollständig zu entfernen, schliesslich etwas Essigsäure zugesetzt wurde.

²⁾ Vgl. die erste Abhandlung, S. 234 und 235.

wieder schwächer. Die Untersuchung im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat lieferte folgende Resultate:

I. Fraction. Eine wässrige Lösung, welche in 20 cbcm. 2,0218 gr. wasserfreie Substanz enthält, drehte (nach 24stündigem Stehen) bei Zimmertemperatur im 200 mm.-Rohr $47,2^\circ$ nach rechts.

II. Fraction. Eine wässrige Lösung, welche in 20 cbcm. 2,003 gr. wasserfreie Substanz enthält, drehte unter den gleichen Versuchsbedingungen $48,0^\circ$ nach rechts.

III. Fraction. Eine wässrige Lösung, welche in 20 cbcm. 1,9756 gr. wasserfreie Substanz enthält, drehte unter den gleichen Versuchsbedingungen $53,5^\circ$ nach rechts.

Aus diesen Versuchsergebnissen berechnen sich für α_D folgende Zahlen:

$$\begin{array}{lll} \text{I. Fraction: } \alpha_D & = & + 80,8^\circ, \\ \text{II. } & \gg & = + 82,9^\circ, \\ \text{III. } & \gg & = + 93,6^\circ. \end{array}$$

Die erste Fraction stimmte also im Drehungsvermögen mit Galactose überein; die zweite wich nur wenig davon ab. Die dritte Fraction zeigte dagegen ein beträchtlich höheres Drehungsvermögen. Da dieselbe zugleich mit Phloroglucin und Salzsäure sehr starke Rothfärbung gab, so ist anzunehmen, dass sie reich an einer Pentaglucose war. Doch enthält sie daneben auch noch Galactose; denn beim Erhitzen mit Salpetersäure lieferte sie Schleimsäure. Die Ausbeute an letzterer betrug aber nur $16,2\%$ ¹⁾, woraus sich berechnen lässt, dass dem bezüglichen Präparat $21,6\%$ Galactose beigemischt waren. Für ein Gemenge von $21,6\%$ Galactose und $78,4\%$ Arabinose würde $[\alpha]_D = +99^\circ$ sein²⁾. Diese Zahl ist allerdings noch beträchtlich höher, als die von uns gefundene; bedenkt man jedoch, dass letztere Zahl für ein nicht völlig reines Zucker-Präparat erhalten wurde, dessen

¹⁾ Die Bestimmung der Schleimsäure-Ausbeute wurde nach der von Kent und Tollens (Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 227, S. 223) gegebenen Vorschrift ausgeführt.

²⁾ Bei der Berechnung ist für Arabinose $[\alpha]_D = +104^\circ$, für Galactose $= +81^\circ$ gesetzt.

Drehungsvermögen durch Beimengungen (eine geringe Aschenquantität etc.) herabgedrückt wurde, so wird man es doch auf Grund jenes Versuchsergebnisses für wahrscheinlich erklären können, dass die neben Galactose sich vorfindende Pentaglucose Arabinose war.

Da das Präparat, welches für vorstehenden Versuch diente, nicht in so bedeutender Quantität vorlag, dass es nach wiederholtem Umkrystallisiren noch für die Untersuchung im Polarisationsapparat genügt hätte, so stellten wir in der oben beschriebenen Weise noch ein zweites Präparat in etwas grösserer Quantität dar, krystallisirten dasselbe aus Weingeist um und untersuchten es sodann im Polarisationsapparat. Dabei ergab sich folgendes Resultat: Eine wässrige Lösung, welche in 20 ccm. 1,956 gr. wasserfreie Substanz enthielt, drehte nach 24stündigem Stehen im 200 mm.-Rohr bei Zimmertemperatur $51,4^{\circ}$ S.-V. nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +90,9^{\circ}$.

Bei der Oxydation durch Salpetersäure lieferte dieses Präparat 34,1% Schleimsäure¹⁾; es kann demnach 45,5% Galactose enthalten haben. Dass es sehr reich an einer Pentaglucose war, liess sich an der starken Reaction erkennen, welche es mit Phloroglucin und Salzsäure gab. Für ein Gemenge von 45,5% Galactose und 54,5% Arabinose würde $[\alpha]_D = +93,7^{\circ}$ sein. Diese Zahl übersteigt nicht bedeutend die von uns gefundene ($[\alpha]_D = +90,9^{\circ}$). Es darf daher für sehr wahrscheinlich erklärt werden, dass unser Präparat neben Galactose Arabinose enthielt.

Aus den schwächer drehenden Fractionen der in diesen Versuchen erhaltenen Zucker-Krystallisationen liess sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist mit Leichtigkeit reine Galactose gewinnen. Wir verwendeten eine Probe derselben zur Ermittlung der Schleimsäure-Ausbeute — wobei wir im Allgemeinen nach der von Kent und Tollens (loc. cit.) gegebenen Vorschrift verfahren, aber die

¹⁾ 1,956 gr. des Zuckerpräparates lieferten 0,6670 gr. Schleimsäure (die Bestimmung wurde nach der von Kent und Tollens gegebenen Vorschrift ausgeführt).

Flüssigkeit etwas stärker, nämlich bis auf $\frac{1}{6}$ des ursprünglichen Volumens, eindunsteten. Aus 2,646 gr. Substanz erhielten wir 1,810 gr. = 79,0% Schleimsäure. Die gleiche Ausbeute erhielten Gans und Tollens¹⁾ aus Galactose, als sie die Flüssigkeit stärker als auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens durch Eindampfen concentrirten.

Nach dem Auskrystallisiren der für die vorstehenden Versuche verwendeten Zuckerpräparate aus der weingeistigen Rohzuckerlösung blieb ein nicht bedeutendes Quantum einer dickflüssigen Mutterlauge übrig. Die Prüfung derselben auf Mannose gab ein ganz negatives Resultat; weder durch essigsaures Phenylhydrazin (in der Kälte), noch durch Bleiessig liess sich eine Fällung erhalten. Dass diese Mutterlauge ein wenig Traubenzucker einschloss, muss als möglich bezeichnet werden; denn sie lieferte nach dem von Gans und Tollens²⁾ angegebenen Verfahren eine geringe Menge eines Salzes, welches im Aussehen und Verhalten dem sauren zuckersauren Kalium glich; doch war die Quantität desselben so unbedeutend, dass eine Identificirung der Zuckersäure mit Hilfe einer analytischen Bestimmung nicht möglich war³⁾.

Die im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnisse machen es höchst wahrscheinlich, dass bei der Hydrolyse der von uns als Paragalactan bezeichneten Substanz neben Galactose noch Arabinose entsteht; es würde demnach sich empfehlen, den Namen dieser Substanz in Paragalactoaraban umzuändern.

Dass diese Substanz vielleicht kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge zweier Kohlenhydrate (eines Galactans und eines Arabans) ist, wurde schon in unserer ersten Abhandlung hervorgehoben. Für die Zwecke, welche wir bei unserer Untersuchung verfolgten, ist die Entscheidung dieser Frage nur von untergeordneter Bedeutung.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 249, S. 221.

2) Ebendasselbst.

3) Eine geringe Traubenzuckermenge kann bei Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf die Cellulose entstanden sein.

B. Die Hemicellulosen der Weizen- und Roggenkleie.

Die Samen des Weizens (*Triticum vulgare*) und des Roggens (*Secale cereale*) enthalten in den beim Vermahlen der Körner in die Kleie übergehenden Zellschichten eine Hemicellulose, welche bei der Hydrolyse Arabinose liefert. Eine kurze Mittheilung darüber ist von E. Steiger und mir in den Berichten der D. Chem. Gesellschaft¹⁾ gemacht worden; ausführlichere Angaben über diesen Theil unserer Untersuchung²⁾ sind im Folgenden zu finden.

Wenn man fein zerkleinerte Weizenkleie mittelst Aethers entfettet, durch Malzextract vom Stärkmehl, durch Behandlung mit kalter 0,25—0,5procentiger Kali- oder Natronlauge so vollständig wie möglich von den Eiweisssubstanzen befreit und sodann gut mit Wasser auswäscht, so bleibt eine Masse, welche ausser Zellhäuten nur minimale Mengen anderer Bestandtheile enthält³⁾. Beim Erhitzen mit einer verdünnten Mineralsäure liefert sie eine Lösung von beträchtlichem Zuckergehalt. Wir kochten ein grösseres Quantum dieser Zellfaser-masse⁴⁾ 3 Stunden lang am Rückflusskühler mit 3procentiger Schwefelsäure. Nach Beendigung des Erhitzens wurde die vom Ungelösten abfiltrirte Flüssigkeit durch Eintragen von Baryumcarbonat von der Schwefelsäure befreit und sodann bei gelinder Wärme vorsichtig zum Syrup eingedunstet. Letzteren extrahirten wir mehrmals mit heissem 95procentigem Wein-

¹⁾ Bd. 23, S. 3110. In dieser Mittheilung sind auch die zur Isolirung der beim Kochen der Weizenkleie mit verdünnter Schwefelsäure entstehenden Zuckerarten von Gudkow (Berichte d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 3, S. 425) und von Stone und Tollens (Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 249, S. 239) früher gemachten Versuche erwähnt worden.

²⁾ Derselbe ist zum grösseren Theil von E. Steiger ausgeführt worden.

³⁾ Herr Professor C. Cramer hatte die Güte, eine Probe der in der beschriebenen Weise aus russischer Weizenschalenskleie erhaltenen Masse im hiesigen botanischen Institut untersuchen zu lassen. Es zeigte sich, dass dieselbe nur aus Zellhäuten bestand.

⁴⁾ Erwähnt sei, dass das für diesen Versuch verwendete Material nicht entfettet worden war.

geist. Den weingeistigen Extract überliessen wir über concentrirter Schwefelsäure der langsamen Verdunstung. An den Wänden der Schale schieden sich nach einigen Tagen warzenförmige Krystallaggregate ab, welche aus 95procentigem Weingeist umkrystallisirt wurden. Die so gewonnene, vollkommen weisse und aschenfreie Substanz, welche wir im Folgenden als Präparat I bezeichnen wollen, zeigte die Eigenschaften der Arabinose. Sie krystallisirte in kleinen Prismen. Beim Erhitzen mit Phloroglucin und verdünnter Salzsäure gab sie eine kirschrothe Flüssigkeit. Die Untersuchung im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat gab folgendes Resultat: Eine wässrige Lösung, welche in 20 cbcm. 1,8925 gr. wasserfreie Substanz enthielt, drehte nach längerem Stehen bei 15° C. im 200 mm.-Rohr 57,0° nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +104,2^\circ$.

Für reine Arabinose wird bekanntlich $[\alpha]_D = +104$ bis 105° angegeben.

Das Osazon, dargestellt durch Erhitzen der wässrigen Zuckerlösung mit essigsauerm Phenylhydrazin auf 70—80°, schmolz bei 158—159°, stimmte also im Schmelzpunkt mit dem Arabinosazon überein.

Aus der von der ersten Krystallisation (Präparat I) abgeflossenen Mutterlauge stellten wir eine zweite Krystallisation dar, indem wir diese Mutterlauge in heissem Weingeist aufnahmen und die Lösung langsam verdunsten liessen. Die Mutterlauge von der zweiten Krystallisation lieferte, in gleicher Weise behandelt, eine dritte Krystallisation. Die Untersuchung der so erhaltenen Krystalle (Präparat II und III) im Polarisationsapparat lieferte folgende Resultate¹⁾:

Präparat II. Eine wässrige Lösung, welche in 20 cbcm. 1,9331 gr. wasserfreie Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr bei Zimmertemperatur 24,3° S.-V. nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +43,4^\circ$.

¹⁾ Bei diesen sowohl wie bei allen später mitgetheilten Bestimmungen wurden die endgiltigen Ablesungen erst gemacht, nachdem das Drehungsvermögen der Lösungen constant geworden war.

Präparat III. Eine wässrige Lösung, welche in 20 cbcm. 1,8004 gr. wasserfreie Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr bei Zimmertemperatur $25,0^{\circ}$ S.-V. nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +48,0^{\circ}$.

Diese beiden Präparate besaßen also ein bedeutend niedrigeres Drehungsvermögen, als das Präparat I.

In der oben beschriebenen Weise haben wir später noch eine andere Weizenkleie von abweichender Beschaffenheit¹⁾ verarbeitet. Aus der dabei erhaltenen Zuckerlösung wurden gleichfalls drei, nach einander zur Krystallisation gelangende, Präparate dargestellt. Mit Phloroglucin und Salzsäure gaben dieselben sämtlich stark roth gefärbte Lösungen. Die Untersuchung im Polarisationsapparat gab folgende Resultate:

Präparat I. Eine wässrige Lösung, welche in 20 cbcm. 1,994 gr. wasserfreie Substanz enthielt, drehte bei Zimmertemperatur im 200 mm.-Rohr 60° S.-V. nach rechts.

Präparat II. Eine wässrige Lösung, welche in 20 cbcm. 1,9902 gr. wasserfreie Substanz enthielt, drehte unter den gleichen Versuchsbedingungen $58,5^{\circ}$ S.-V. nach rechts.

Präparat III. Eine wässrige Lösung, welche in 20 cbcm. 1,9736 gr. wasserfreie Substanz enthielt, drehte unter den gleichen Versuchsbedingungen $30,8^{\circ}$ S.-V. nach rechts.

Daraus berechnen sich für $[\alpha]_D$ folgende Werthe:

Präparat I: $[\alpha]_D = +104,1^{\circ}$,

» II: » = $+101,7^{\circ}$,

» III: » = $+54,0^{\circ}$.

Das erste Präparat besaß also das Drehungsvermögen der Arabinose: das zweite drehte nur wenig schwächer und kann demnach für ziemlich reine Arabinose erklärt werden. Das dritte Präparat dagegen besaß ein weit geringeres Drehungsvermögen.

Nach dem auf die Weizenkleie angewendeten Verfahren vermochten wir auch aus Roggenkleie einen krystallisirten Zucker darzustellen, welcher beim Erhitzen mit Phloroglucin

¹⁾ Man kann dieselbe als eine Schalen-Kleie bezeichnen.

und Salzsäure eine kirschrothe Lösung gab. Die Untersuchung von zwei, nach einander auskrystallisirten, Präparaten im Polarisationsapparat gab folgende Resultate:

Präparat I. Eine wässrige Lösung, welche in 20 cbcm. 1,9928 gr. wasserfreie Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr bei Zimmertemperatur $59,3^{\circ}$ S.-V. nach rechts.

Präparat II. Eine wässrige Lösung, welche in 20 cbcm. 1,9790 gr. wasserfreie Substanz enthielt, drehte unter den gleichen Versuchsbedingungen $39,8^{\circ}$ S.-V. nach rechts.

Daraus berechnen sich für $[\alpha]_D$ folgende Werthe:

$$\text{Präparat I: } [\alpha]_D = + 103,0^{\circ},$$

$$\text{» II: » } = + 69,6^{\circ}.$$

Es darf angenommen werden, dass das Präparat I nahezu reine Arabinose war. Im Präparat II muss neben derselben eine beträchtliche Menge einer weit schwächer drehenden Zuckerart sich vorgefunden haben.

Es erschien wünschenswerth, über die Natur der neben Arabinose in diesen Präparaten noch enthaltenen schwächer drehenden Zuckerart, bezw. Zuckerarten, Aufschluss zu gewinnen. Die bezüglichen Versuche ergaben zunächst, dass Galactose nicht vorhanden war; denn bei der Oxydation durch Salpetersäure entstand keine Schleimsäure. Auch Vorhandensein von Traubenzucker war nicht anzunehmen; denn eine Probe eines schwächer drehenden Präparates entwickelte mit Hefe nur eine minimale Gasmenge¹⁾. Letztere Thatsache machte es wahrscheinlich, dass neben Arabinose die durch Hefe gleichfalls nicht vergärbare Xylose sich vorfand, und der Beweis dafür war denn auch beizubringen. Als wir die aus der Weizen- und Roggenkleie erhaltenen schwächer drehenden Präparate vereinigten und dann aus 95procentigem Weingeist umkrystallisirten, schieden sich zuerst warzenförmige Krystallaggregate aus, welche von einem später sich ausscheidenden Product anderen Aussehens mechanisch getrennt werden konnten. Bei der Untersuchung

¹⁾ Der Versuch wurde nach der von Tollens und Stone (Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 249, S. 257) gegebenen Vorschrift ausgeführt.

im Polarisationsapparat lieferten die Krystalle folgendes Resultat: Eine wässrige Lösung, welche in 10 ccm. 0,851 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr nach längerem Stehen ¹⁾ $12,5^{\circ}$ S.-V. nach rechts (bei $16\frac{1}{2}^{\circ}$ C.). Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +25,5^{\circ}$.

Das Präparat wurde hierauf noch einmal aus Weingeist umkrystallisirt. Die Untersuchung im Polarisationsapparat lieferte nun folgendes Resultat: Eine wässrige Lösung, welche in 10 ccm. 0,3725 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr nach längerem Stehen $4,5^{\circ}$ S.-V. nach rechts (bei $17,5^{\circ}$ C.). Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +20,9^{\circ}$. Diese Zahl liegt dem für das Drehungsvermögen der Xylose angegebenen Werth ($[\alpha]_D = +18$ bis $+19^{\circ}$) so nahe, dass die Annahme, es habe Xylose (wohl noch verunreinigt durch eine geringe Arabinosemenge) vorgelegen, für eine berechtigte erklärt werden muss, zumal da auch die übrigen Eigenschaften des bezüglichen Präparats dieser Annahme entsprachen. Denn dasselbe gab beim Kochen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrothe Flüssigkeit, lieferte beim Erhitzen mit 12procentiger Salzsäure viel Furfurol und war unvergährbar durch Hefe. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei $148-150^{\circ}$ ²⁾.

Während durch die im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnisse das Vorhandensein von Arabinose und Xylose bewiesen wird, lieferte die Prüfung auf andere Zuckerarten negative Resultate. Für diese Prüfung wurde zur Ergänzung der oben schon mitgetheilten Versuchsergebnisse noch eine Zuckerlösung verwendet, welche aus einer von russischem Weizen stammenden Schalenkleie in folgender Weise dargestellt worden war: Die durch Behandlung mit Malzextract und darauf folgende Extraction mit 0,25procentiger Natronlauge vom Stärkmehl und von den Eiweissstoffen möglichst befreite, dann gut mit Wasser ausgewaschene Kleie wurde

¹⁾ Die frisch bereitete Lösung drehte weit stärker; der Zucker zeigte also starke Mehrdrehung (Multirotation).

²⁾ Tollens (Landw. Versuchsstationen, Bd. 39, S. 439) fand den Schmelzpunkt der Xylose neuerdings bei $150-153^{\circ}$, nach früheren Bestimmungen bei $144-145^{\circ}$.

2 Stunden lang am Rückflusskühler mit 3procentiger Schwefelsäure gekocht. Die vom Ungelösten abfiltrirte Flüssigkeit wurde sodann so weit verdünnt, dass sie noch ungefähr 2% Schwefelsäure enthielt, und nun noch 3 Stunden lang im Sieden erhalten, dann mittelst Baryts von der Schwefelsäure befreit und zum Syrup verdunstet. Letzteren extrahirten wir mit kochendem Weingeist, filtrirten den Extract vom Ungelösten ab und dunsteten ihn im Wasserbade ein. Dieses Rohproduct, welches beim Stehen bald Krystalle abschied, gab bei der Prüfung auf Mannose ein ganz negatives Resultat. Auch Galactose liess sich nicht nachweisen (bei der Oxydation durch Salpetersäure entstand keine Schleimsäure). Beim Zusammenbringen mit Hefe lieferte dieses Product nur eine minimale Gasmenge; demnach ist anzunehmen, dass es keine nachweisbare Menge von Traubenzucker¹⁾ einschloss. In Uebereinstimmung damit steht es, dass unter den bei Oxydation von 5—6 gr. desselben entstandenen Producten Zuckersäure nicht aufgefunden werden konnte.

Aus den im Vorigen gemachten Mittheilungen ergibt sich, dass in den Zellwandungen der Weizen- und Roggenkleie Anhydride der Arabinose und der Xylose sich vorfinden. Es ist denkbar, dass diese Substanzen zu einem Complex vereinigt sind, welchen man als Arabinoxylan bezeichnen könnte; für mindestens ebenso wahrscheinlich aber muss es erklärt werden, dass in den genannten Zellwandungen zwei Kohlenhydrate, ein Araban²⁾ und ein Xylan, neben einander sich vorfinden. Es scheint, dass das Erstere in weit grösserer Menge vorhanden war, als das Letztere; denn wir erhielten beim Erhitzen der Zellfasern mit verdünnter Schwefelsäure mehr Arabinose als Xylose.

1) Das Vorhandensein einer sehr geringen Traubenzuckermenge, entstanden durch Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf die neben den Hemicellulosen sich vorfindende Cellulose, kann als nicht unwahrscheinlich bezeichnet werden.

2) Man kann diese Substanz, da sie in Wasser unlöslich ist, als Metaraban (oder Metaaraban) bezeichnen — unter Hinweis darauf, dass der Name Metaarabinsäure für eine in Wasser unlösliche Modification der Arabinsäure gebraucht wird.

Gegen heisse verdünnte Mineralsäuren sind diese Kohlenhydrate sehr wenig widerstandsfähig¹⁾; man muss sie daher zu den Hemicellulosen rechnen. Auch durch Alkalien und alkalische Erden lassen sie sich in Lösung bringen. Erhitzt man die durch Behandlung mit Aether, Malzextract und kalter sehr verdünnter Natronlauge von Fett, Stärkmehl und Eiweissstoffen möglichst befreite Zellfaser mit verdünnter Natronlauge oder mit Kalkmilch und versetzt die filtrirte Lösung mit Salzsäure (oder Essigsäure) und Weingeist, so erhält man eine starke Fällung, welche nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit absolutem Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure eine wenig gefärbte, in Wasser lösliche Masse bildet; man kann sie durch wiederholtes Ausfällen aus der wässrigen Lösung reinigen. Die Elementaranalyse eines in dieser Weise dargestellten lufttrocknen Präparats²⁾ gab folgende Resultate:

1. 0,2294 gr. Substanz (nach Abzug der Asche in Rechnung gestellt) gaben 0,3374 gr. CO² und 0,1432 gr. H²O.
2. 0,2314 gr. Substanz (excl. Asche) gaben 0,3412 gr. CO² und 0,1500 gr. H²O.
3. 1,00 gr. Substanz gab nach der Methode von Kjeldahl 0,0031 gr. N.
4. 1,6156 gr. Substanz verloren, bei 105° bis zur Constanz des Gewichts getrocknet, 0,1932 gr. an Gewicht (= 11,95% H²O). Beim darauf folgenden Trocknen bei 110° erfolgte nur noch eine minimale Gewichtsabnahme.
5. 0,4246 gr. Substanz gaben 0,0026 gr. = 0,61% Asche.

¹⁾ M. vgl. die w. u. gemachten Mittheilungen.

²⁾ Die Analyse wurde von E. Winterstein ausgeführt. Die für das lufttrockne Präparat erhaltenen Resultate wurden in bekannter Weise auf die Trockensubstanz umgerechnet (von der bei der Verbrennung erhaltenen Wassermenge wurde das hygroskopische Wasser abgezogen u. s. w.). Verwendet man ein lufttrocknes Präparat für die Analyse, so wird ein Fehler vermieden, welcher dadurch verursacht werden kann, dass bei 100° oder einer noch höheren Temperatur getrocknete Substanzen solcher Art sehr schnell wieder Wasser anziehen; letzteres kann während des Abwägens und vor dem Einbringen in die Verbrennungsröhre erfolgen. Sind aber die Präparate — wie es auch hier der Fall war — aus wässriger Lösung durch Weingeist gefällt, so muss man Sorge tragen, dass sie vor der Verwendung vollständig von anhängendem Weingeist befreit werden.

Aus diesen Zahlen berechnen sich für die Zusammensetzung der aschenfreien Trockensubstanz Werthe, welche recht gut auf die Formel $C^5H^8O^4$ oder ein Multiplum derselben stimmen¹⁾. Die folgende Zusammenstellung zeigt dies:

	Gefunden:		Berechnet für ($C^5H^8O^4$) ^x :
	1.	2.	
C	45,55 %	45,67 %	45,45 %
H	6,37 »	6,67 »	6,06 »
O	—	—	48,49 »

Nimmt man an, dass die im analysirten Präparat noch vorhandene geringe Stickstoffmenge Eiweisssubstanzen angehörte, so würde der Gehalt des Präparats an solchen Substanzen sich auf ungefähr 2% berechnen. Es braucht kaum gesagt zu werden, dass ein so geringer Eiweissgehalt die Elementarzusammensetzung des bezüglichen Präparats nur sehr wenig beeinflusst (für den eiweissfreien Theil des Präparats würde sich ein um ein Geringes niedrigerer C- und H-Gehalt berechnen).

Ueber die Eigenschaften dieses Präparats ist noch Folgendes anzugeben: Beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salz-

¹⁾ Eine Formel, welche sich zur Formel der Pentaglucofen verhält, wie $C^6H^{10}O^5$ zur Formel der Hexaglucofen. Von vornherein würden vielleicht andere Formeln für wahrscheinlicher erklärt werden können. Kennt man auch nicht die Constitution solcher amorpher Kohlenhydrate, so ist es doch wohl das Wahrscheinlichste, dass bei ihrer Bildung mehrere Glucose-Moleküle unter Wasseraustritt sich vereinigen. Es könnten also z. B. 6 Mol. Pentaglucofe unter Austritt von 5 H^2O sich vereinigen, oder 10 Mol. Pentaglucofe unter Austritt von 9 H^2O . Im ersteren Falle würde $C^{30}H^{50}O^{25}$ (= 44,44% C, 6,17% H und 49,39% O), im letzteren Falle $C^{50}H^{82}O^{41}$ (= 44,84% C, 6,13% H und 49,03% O). So lange aber für Substanzen, welche man als polymere Anhydride der Hexaglucofen betrachtet, die Formel $(C^6H^{10}O^5)^x$ angewendet wird, ist auch für polymere Anhydride der Pentaglucofen die Formel $(C^5H^8O^4)$ als berechtigt zu betrachten (vgl. auch Tollens, Berl. Ber., Bd. 24, S. 3584). — Eine Schwierigkeit bei Ermittlung der Elementarzusammensetzung solcher Kohlenhydrate beruht übrigens noch darin, dass man nicht genau weiss, ob beim Erhitzen derselben auf eine über 100° liegende Temperatur nur das Hydratwasser weggeht oder ob dabei Zersetzungen eintreten.

säure gab es eine kirschrothe Flüssigkeit. In Wasser war es löslich; die Lösung reagirte sauer und erwies sich bei der Untersuchung im Polarisationsapparat als linksdrehend. Eine wässrige Lösung, welche in 100 ccm. 1,815 gr. Substanz (wasserfrei) enthielt, drehte im 100 mm.-Rohr $6,5^{\circ}$ S.-V. nach links (bei 16°). Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = -123,7^{\circ}$. Für einen zweiten Versuch diente eine Lösung, welche in 100 ccm. 3,352 gr. Substanz enthielt. Dieselbe drehte unter den gleichen Versuchsbedingungen $12,5^{\circ}$ nach links. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = -122,9^{\circ}$.

Es ist anzunehmen, dass die aus der alkalischen Lösung durch Säure und Weingeist gefällte Substanz, auf welche die vorstehenden Mittheilungen sich beziehen, ein Umwandlungsproduct des in Wasser unlöslichen Kohlenhydrats war, welches sich in den Zellwandungen vorfindet. Dieses Product ist ohne Zweifel verwandt mit der von Scheibler¹⁾ aus Rübenmark dargestellten Metapektinsäure oder Arabinsäure, aber nicht damit identisch; denn es zeigt viel stärkere Linksdrehung als die Letztere²⁾.

C. Allgemeines über die Hemicellulosen.

Kohlenhydrate, welche bei Einwirkung heisser verdünnter Mineralsäuren unter Glucosebildung leicht in Lösung gehen, finden sich ausser bei den Leguminosensamen, sowie den Weizen- und Roggenkörnern noch bei manchen anderen Pflanzensamen in den Zellwandungen vor³⁾. Auch das in Mannose (Seminose) überführbare Kohlenhydrat, welches R. Reiss (loc. cit.) in den Steinnüssen entdeckt hat und als «Reservecellulose» bezeichnet, lässt sich schon durch Erhitzen mit stark verdünnten Mineralsäuren in Lösung bringen.

¹⁾ Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 1, S. 58 und 108.

²⁾ Auch gibt die aus Rübenmark dargestellte Metapektinsäure nach den neueren Untersuchungen bei der Oxydation Schleimsäure und schliesst demnach eine Galactan-Gruppe ein.

³⁾ Vgl. meine Mittheilung in den Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 24, S. 2277.

Alle diese Kohlenhydrate möchte ich bis auf Weiteres als Hemicellulosen bezeichnen¹⁾. Sie unterscheiden sich von der Cellulose hauptsächlich durch ihre weit geringere Widerstandsfähigkeit gegen verdünnte Säuren. Zur Ergänzung der über diesen Punkt in unserer ersten Abhandlung gemachten Mittheilungen theile ich hier noch folgende Versuchsergebnisse mit: Die Rückstände, welche bei Behandlung möglichst fein zerriebener Lupinensamen, Steinnüsse und Weizenkleie mit Aether, kalter 0,25–0,5procentiger Kalilauge, bezw. Malzextract und Kalilauge, und darauf folgendem Auswaschen mit Wasser übrig blieben, wurden 1 Stunde lang mit 1 $\frac{1}{4}$ procentiger Schwefelsäure gekocht, das Ungelöste abfiltrirt, mit Wasser vollständig ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Bei dieser Behandlung erlitten jene Rückstände die folgenden Substanzverluste (angegeben in Procenten der Trockensubstanz):

	Gewichtsverlust:
Rückstand der Lupinensamen	40 $\frac{0}{10}$.
» » Steinnüsse	25 »
» » Weizenkleie	56 »

Die vom Ungelösten abfiltrirten Flüssigkeiten enthielten, nachdem sie noch 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht worden waren, sehr bedeutende Glucosequantitäten; so fanden sich z. B. in den von den Lupinensamen und den Steinnüssen erhaltenen Lösungen ungefähr 35 $\frac{0}{10}$, bezw. 20 $\frac{0}{10}$ Glucose

¹⁾ Es ist möglich, dass die Substanzen, welche ich zu dieser Stoffgruppe rechne, sich nicht in allen hier in Betracht kommenden Punkten völlig gleich verhalten — dass es demnach später erforderlich werden wird, in dieser Stoffgruppe wieder Unterabtheilungen zu bilden. Darüber müssen weitere Untersuchungen entscheiden. Jedenfalls aber ist es für die Behandlung des vorliegenden Gegenstandes erforderlich, die kohlenhydratartigen Zellwandbestandtheile nach irgend einem Princip zu classificiren, und es dürfte vielleicht das von mir gewählte Eintheilungsprincip ein nicht ungeeignetes sein. Bemerket sei noch, dass ich die Bezeichnung «paragalactanartige Substanzen», welche ich früher hin und wieder für diese Stoffe gebrauchte, nur als eine vorläufige betrachtet habe.

vor (berechnet in Procenten der Trockensubstanz des Untersuchungsmaterials)¹⁾.

Dass man durch mehrstündiges Kochen mit 1 procentiger Schwefelsäure oder 1 procentiger Salzsäure die Hemicellulose der Lupinensamen vollständig in Lösung bringen kann, ist aus den in unserer ersten Abhandlung gemachten Mittheilungen zu ersehen.

Cellulose-Präparate, welche von den Hemicellulosen befreit und mit F. Schulze'schem Reagens behandelt worden waren, verloren bei 1stündigem Kochen mit 1 $\frac{1}{4}$ procentiger Schwefelsäure und darauf folgendem Auswaschen mit Wasser 0,9—2,96 %, im Durchschnitt 1,96 %, an Gewicht²⁾; es wurde also von denselben ein ungleich geringerer Theil gelöst, als von den Hemicellulosen. Dabei ist noch zu berücksichtigen, dass möglicherweise diese Präparate durch die Behandlung mit Schulze'schem Reagens eine Veränderung erlitten hatten, welche ihre Widerstandsfähigkeit gegen verdünnte Mineralsäuren verringerte³⁾.

Auch kalte verdünnte Salzsäure wirkt lösend auf die Hemicellulosen. Als wir die in der oben beschriebenen Weise aus entschälten Lupinensamen und aus Weizenkleie erhaltenen Rückstände, welche ich im Folgenden der Kürze halber als

¹⁾ Eine genaue Bestimmung des Glucose-Gehalts dieser Flüssigkeiten war nicht möglich, da das Reductionsvermögen der in ihnen sich vorfindenden Glucose-Gemenge für die Fehling'sche Lösung nicht genau bekannt waren.

²⁾ Die bezüglichen Versuche wurden von E. Winterstein ausgeführt. Eine detaillirte Beschreibung derselben soll an anderer Stelle erfolgen. Dass auch Papier- und Baumwoll-Cellulose beim Kochen mit stark verdünnter Schwefelsäure nur wenig angegriffen wird, ist längst bekannt.

³⁾ Das Gleiche gilt wenigstens für das Verhalten der Cellulose gegen Natronlauge. Nach den Versuchen Koch's (Pharmaceut. Zeitschrift für Russland, 1886, S. 683) wird Cellulose, nachdem sie durch Behandlung mit Schulze'schem Reagens von den incrustirenden Substanzen befreit ist, z. B. durch kalte 10procentige Natronlauge sehr stark angegriffen, vorher dagegen nicht. M. vgl. auch die Mittheilungen W. Hoffmeister's, Landw. Versuchsstationen, Bd. 39, Heft 6.

Zellfasern bezeichnen will, mit 10procentiger Salzsäure (vom spec. Gewicht 1,05) 48 Stunden lang bei Zimmer-temperatur in Berührung liessen, die vom Ungelösten abfiltrirten Lösungen sodann stark mit Wasser verdünnten und 1—2 Stunden lang kochten, erhielten wir zuckerreiche, die Fehling'sche Lösung stark reducirende Flüssigkeiten. Als die salzsauren Extracte unmittelbar nach der Filtration mit viel Weingeist versetzt wurden, entstanden starke Fällungen, welche nach dem Abfiltriren und Trocknen weisse zerreibliche Massen bildeten. Steinnüsse gaben jedoch bei gleicher Behandlung an die Salzsäure nur eine geringe Menge eines in Glucose überführbaren Kohlenhydrats ab. Diese Verschiedenheit im Verhalten ist vielleicht zum Theil dadurch bedingt worden, dass die Steinnüsse nicht sehr fein gepulvert werden konnten.

Auch organische Säuren greifen manche Hemicellulosen sehr stark an. Als wir die Zellfaser aus Lupinensamen und Weizenkleie circa 12 Stunden lang mit Eisessig im Wasserbade auf 90° erhitzen, wurden Flüssigkeiten erhalten, welche die Fehling'sche Lösung stark reducirten, nachdem sie vom Ungelösten abfiltrirt und sodann unter Zusatz von Salzsäure einige Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt worden waren.

Dass die Hemicellulosen gegen Oxydationsmittel wenig widerstandsfähig sind, geht schon aus einigen in unserer ersten Abhandlung gemachten Angaben hervor. Wie dort mitgetheilt wurde, wird z. B. beim Erhitzen der Lupinensamen-Zellfaser mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,15 im Wasserbade das in dieser Zellfaser enthaltene Paragalactan (Paragalactoaraban) unter Entwicklung rother Dämpfe und unter Schleimsäurebildung zerstört, während Cellulose zurückbleibt. Nach Versuchen, welche wir mit der Lupinensamen- und Weizenkleie-Zellfaser anstellten, wirkt auch das von Lifschütz¹⁾ angegebene Gemisch von verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure schon in der Kälte zerstörend auf

¹⁾ Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 24, S. 1186.

die Hemicellulosen. Beweisend dafür ist ausser dem starken Gewichtsverlust, welchen jene Zellfasern bei solcher Behandlung erlitten, noch der Umstand, dass die Rückstände beim Erhitzen mit Phloroglucin und Schwefelsäure nicht mehr eine kirschrothe Flüssigkeit gaben.

Auch das von W. Hoffmeister¹⁾ bei seiner Cellulosebestimmungs-Methode angewendete Gemisch von verdünnter Salzsäure (vom spec. Gewicht 1,05) und Kaliumchlorat zerstört die Hemicellulosen der Lupinensamen und der Weizenkleie, wenn nicht ganz vollständig, so doch jedenfalls zum grössten Theil²⁾.

Durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien lassen sich die Hemicellulosen, soweit mir bekannt ist, sämmtlich in Lösung bringen; sie werden dabei in lösliche Modificationen verwandelt, welche den Charakter schwacher Säuren zu besitzen scheinen. Auch kalte 5 procentige Natronlauge wirkt lösend, jedoch weit langsamer. Die Fällungen, welche in den auf letzterem Wege erhaltenen Extracten durch Weingeist und Salzsäure hervorgebracht wurden, waren zum Theil unlöslich in Wasser.

Schliesslich ist noch die Frage zu besprechen: Wie verhalten sich die Hemicellulosen gegen Kupferoxydammoniak und gegen die zum Nachweis der Cellulose verwendeten Jod-Reagentien?

Die Beantwortung dieser Frage wäre leicht, wenn man die Hemicellulosen unverändert aus den Zellwandungen isoliren könnte. Dazu fehlen aber im Allgemeinen die Mittel; man muss sich also, wenn man obige Frage beantworten will, im Wesentlichen auf Beobachtungen stützen, welche direct an den Zellfasern gemacht worden sind.

Mikrochemische Untersuchungen, welche theils von Herrn Prof. C. Cramer in Zürich, theils unter Anleitung des Ge-

¹⁾ Landw. Jahrbücher, Bd. 17, S. 239.

²⁾ Ausführlichere Mittheilungen über die bezüglichen Versuche sollen von uns an anderer Stelle gemacht werden.

nannten von Dr. E. Steiger ausgeführt wurden¹⁾, zeigten, dass Zellwandungen, welche Hemicellulosen enthielten, durch Kupferoxydammoniak nur wenig angegriffen wurden; erst nachdem sie mit verdünnter Salzsäure gekocht worden waren, lösten sie sich in dem genannten Reagens. Makrochemische Versuche mit den nämlichen Objecten führten zu dem gleichen Resultate²⁾. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse haben wir es in unserer ersten Abhandlung für wahrscheinlich erklärt, dass die Hemicellulosen in Kupferoxydammoniak unlöslich seien und dass durch ihr Vorhandensein auch die Cellulose in gewissem Grade vor der Einwirkung des genannten Reagens geschützt werde.

Es zeigte sich aber, dass kurzes, nur fünf Minuten langes Erhitzen mit stark verdünnter Salzsäure, welches zur völligen Lösung der Hemicellulosen nicht ausreichen kann, die Zellwandungen löslich in Kupferoxydammoniak machte; auch 24 stündiges Behandeln mit kalter 10procentiger Salzsäure hatte den gleichen Effect³⁾. Es scheint demnach, dass nur irgend welche Nebenumstände in den von uns untersuchten Objecten die Hemicellulosen unlöslich in Kupferoxydammoniak machten (was bekanntlich auch bei der Cellulose zuweilen der Fall ist). In Uebereinstimmung damit steht es, dass R. Reiss⁴⁾ die zu den Hemicellulosen zu rechnende «Reserve-Cellulose» in manchen Objecten löslich in Kupferoxydammoniak fand, in anderen dagegen nicht. Auch sei noch angeführt, dass das diesen Stoffen nahestehende Amyloid, welches man durch kochendes Wasser aus den Zellwandungen extrahiren und isoliren kann, in dem genannten Reagens löslich ist⁵⁾.

Demnach weichen wohl die Hemicellulosen in Wirklichkeit im Verhalten gegen Kupferoxydammoniak nicht von der

1) Vgl. unsere erste Abhandlung, S. 245 und 266.

2) Wie ebendasselbst mitgetheilt worden ist.

3) Für diesen Versuch wurde Zellfaser aus Lupinensamen verwendet.

4) Landw. Jahrbücher, Bd. 18, S. 747, nebst Anmerk. 3.

5) Nach Versuchen, welche E. Winterstein in meinem Laboratorium ausführte. In kaltem Wasser ist das Amyloid nicht löslich.

Cellulose ab. Bekanntlich lässt sich auch die Letztere aus vielen Zellwandungen durch dieses Reagens nicht direct extrahiren; sie wird darin erst löslich, nachdem man auf die Zellwandungen gewisse Reagentien hat einwirken lassen¹⁾.

Was das Verhalten der Hemicellulosen gegen die Jod-Reagentien betrifft, so sei angeführt, dass z. B. die Zellfaser aus Lupinensamen, deren Gewinnung oben beschrieben ist, durch Chlorzinkjod blau²⁾ gefärbt wird. Es wäre denkbar, dass diese Färbung nur der in der Zellfaser enthaltenen Cellulose zukäme, nicht aber der daneben vorhandenen Hemicellulose (dem Paragalactan oder Paragalactoaraban). Doch wurde durch Chlorzinkjod auch ein Product blau gefärbt, welches ich erhielt, indem ich jene Zellfaser mit kalter 5procentiger Natronlauge behandelte und den vom Ungelösten abfiltrirten Extract mit Weingeist und Salzsäure versetzte. Ferner gibt R. Reiss (loc. cit.) an, dass die Reservecellulose durch Jod und Schwefelsäure, sowie durch Chlorzinkjod blau gefärbt werde. Es scheint also, dass man diese Reagentien als Gruppenreagentien für Cellulosen und Hemicellulosen ansehen muss.

Die in Wasser löslichen Producte, welche aus den mit heisser verdünnter Natronlauge aus Lupinen- und Weizenkleien-Zellfaser durch Weingeist und Salzsäure gefällt wurden, gaben aber mit den Jod-Reagentien keine Blaufärbung.

II. Zur Kenntniss der Cellulosen.

Wie in der Einleitung dargelegt worden ist, verstehe ich unter der Bezeichnung Cellulose nur Zellwandbestandtheile, welche widerstandsfähig gegen heisse, stark verdünnte Mineralsäuren sind. Dieselben bleiben also zurück, wenn man mit Hilfe der genannten Agentien die Hemi-

¹⁾ Vgl. z. B. die Angaben von Kabsch (Pringsheim's Jahrbücher, Bd. 3, S. 376).

²⁾ Die durch Chlorzinkjod hervorgebrachte Färbung bezeichne ich hier nach dem Vorgange Anderer als blau, obwohl sie wohl eigentlich blauviolett ist.

cellulosen in Lösung bringt; sie finden sich demgemäss auch in der sog. Rohfaser vor, d. h. in dem Rückstande, welcher übrig bleibt, wenn man eine zerkleinerte Pflanzensubstanz nach einander mit einer verdünnten Mineralsäure und einem verdünntem Alkali kocht, und auf diese Behandlung noch Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether folgen lässt (bekanntlich schliesst die Rohfaser auch noch incrustirende Substanzen, sowie geringe Mengen von stickstoffhaltigen Stoffen und Aschenbestandtheilen ein).

A. Welche Glucosen entstehen bei Hydrolyse der Cellulose?

In den chemischen Handbüchern wird angegeben, dass die Cellulose bei der Hydrolyse Traubenzucker liefert. Diese Angabe stützt sich aber lediglich auf die Resultate der mit Baumwolle ausgeführten Versuche¹⁾. Nachdem in den Hemicellulosen Zellwandbestandtheile entdeckt worden sind, welche Galactose, Mannose und Pentaglucosen liefern, musste es für erforderlich erklärt werden, aufs Neue zu untersuchen, was für Glucosen bei Hydrolyse der Cellulose entstehen. Liefert dieselbe stets Traubenzucker? Und entsteht aus ihr nur diese Zuckerart oder bilden sich neben Letzterer in manchen Fällen noch andere Glucosen?

Um einen Beitrag zur Lösung dieser Frage zu liefern, haben wir zehn Cellulosen verschiedener Herkunft, welche zur Entfernung der Hemicellulosen zuvor anhaltend mit einer verdünnten Mineralsäure gekocht worden waren, mit Hilfe starker Schwefelsäure in Zucker übergeführt und Letzteren sodann einer näheren Untersuchung unterworfen. Jene zehn Cellulosen waren dargestellt aus dem Holz der Rothtanne, aus Roggenstroh, aus Weizenkleie, aus Rothkleeplanzen, aus entschälten Lupinen- und Erbsensamen, aus den Schalen der Lupinensamen, aus Kaffee-

¹⁾ Flechsig (diese Zeitschr., Bd. 7, S. 523) hat nachgewiesen, dass die Baumwoll-Cellulose bei der Hydrolyse Traubenzucker liefert.

bohnen, aus Cocosnuss- und Sesamkuchen¹⁾. Von der Kaffeebohnen-Cellulose kamen zwei Präparate, von der Cocoskuchen-Cellulose drei Präparate (aus verschiedenen Mustern des Rohmaterials dargestellt) zur Verwendung. Die Holz-Cellulose, welche wir aus einer Papierfabrik bezogen, war nach dem Sulfit-Verfahren dargestellt; vor der Verwendung haben wir sie einige Stunden lang mit verdünnter Salzsäure gekocht. Zur Darstellung der übrigen Cellulose-Präparate wurden die möglichst fein zerriebenen Rohmaterialien mittelst Aether entfettet und sodann zur Entfernung der Eiweissstoffe wiederholt mit kalter, sehr verdünnter Kali- oder Natronlauge (0,25 — 0,5 procentig) extrahirt. Nachdem die alkalische Lösung durch Auswaschen mit Wasser entfernt worden war, kochten wir die rückständige Masse zur Entfernung der Hemicellulosen vier bis fünf Stunden lang mit 4—5 procentiger Salzsäure oder 2—3 procentiger Schwefelsäure. Dann wurden alle Objecte mit Ausnahme von dreien mit dem F. Schulze'schen Reagens (verdünnter Salpetersäure und Kaliumchlorat)²⁾ ungefähr 14 Tage lang bei Zimmertemperatur behandelt, sodann mit Wasser ausgewaschen, hierauf ungefähr eine Stunde lang mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit³⁾ auf 60° erwärmt, schliesslich zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist ausgewaschen und über

¹⁾ Im Folgenden gebe ich noch die botanischen Namen der Pflanzen an, denen die Cellulosen entstammten:

- Rothtanne (*Picea excelsa*),
- Roggen (*Secale cereale*),
- Weizen (*Triticum vulgare*),
- Rothklee (*Trifolium pratense*),
- Gelbe Lupine (*Lupinus luteus*),
- Erbse (*Pisum sativum*),
- Kaffee (*Coffea arabica*),
- Cocospalme (*Cocos nucifera*),
- Sesam (*Sesamum indicum*).

²⁾ Auf 1 Th. Substanz wurden in der Regel 12 Gew.-Th. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15 und 0,8 Gew.-Th. Kaliumchlorat angewendet.

³⁾ 50 ccm. conc. Ammoniakflüssigkeit und 950 ccm. Wasser.

Schwefelsäure oder — falls es thunlich war — an der Luft getrocknet.

Die in solcher Weise erhaltenen Präparate färbten sich mit Chlorzinkjod sämmtlich intensiv blau oder blauviolett und lösten sich in Kupferoxydammoniak bis auf einen geringen Rückstand; auch in einem Gemisch von concentrirter Salzsäure und Chlorzink waren sie löslich. Dass nicht absolut reine Cellulose vorlag, deren Darstellung auf dem angegebenen Wege ja überhaupt kaum möglich ist, liess sich erkennen, indem man Proben der Präparate mit Chlorzinkjod befeuchtete und sodann unter das Mikroskop brachte; es waren darin noch einzelne gelb gefärbte Partikelchen zu erblicken.

Unterlassen wurde die Behandlung mit dem Schulze'schen Reagens bei den Cellulosen aus entschälten Lupinen- und Erbsensamen, sowie bei dem einen Kaffeezellulose-Präparat; denn dieselben besaßen, ohne dieser Behandlung unterworfen zu sein, schon eine solche Beschaffenheit, dass sie für unsere Zwecke brauchbar waren.

Bei Ueberführung der Cellulose in Glucose befolgten wir im Wesentlichen die von Flechsig¹⁾ gegebene Vorschrift: 1 Gew.-Th. Cellulose wurde in eine Mischung von 5 Gew.-Th. conc. Schwefelsäure und 1,7 Gew.-Th. Wasser unter häufigem Umschütteln eingetragen. Wir liessen das Gemenge 24 Stunden lang stehen; nach Verlauf dieser Zeit hatte sich die Cellulose bis auf einen nicht sehr beträchtlichen Rest²⁾ aufgelöst. Wir setzten nun das mehrfache Volumen Wasser zu, liessen wieder einige Stunden stehen und beseitigten dann das Ungelöste durch Filtration. Das Filtrat verdünnten wir so stark mit Wasser, dass es nur noch $2\frac{1}{2}\%$ Schwefelsäure enthielt, und erhielten es sodann 5—6 Stunden lang am Rückflusskühler im Sieden. Nach Beendigung des Erhitzens wurde die Flüssigkeit durch Eintragen von reinem Barythydrat von der Schwefel-

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 7, S. 523.

²⁾ Alle unsere Cellulose-Präparate hinterliessen bei der eben beschriebenen Behandlung einen solchen Rückstand. Das Gleiche beobachtete Flechsig (*loc. cit.*) bei der Baumwolle.

säure befreit¹⁾), sodann filtrirt und hierauf in einer flachen Schale im Wasserbade bei gelinder Wärme zum Syrup eingedunstet.

Die in solcher Weise dargestellten syrupförmigen Glucose-Präparate lieferten fast ausnahmslos Krystalle, meistens schon im Verlauf einer Woche, in einigen Fällen aber erst nach vielen Monaten (die Verzögerung der Krystallisation wurde, wie gleich mitgetheilt werden soll, durch einen Gehalt der bezüglichen Präparate an Mannose bedingt). Es musste nun zunächst festgestellt werden, ob diese Präparate Traubenzucker enthielten. Zum Nachweis dieser Zuckerart war die Reindarstellung desselben nicht unbedingt erforderlich; es genügte zu zeigen, dass die syrupförmigen Rohproducte beim Erhitzen mit essigsauerm Phenylhydrazin ein im Schmelzpunkt mit dem Glucosazon übereinstimmendes Product und bei der Oxydation durch Salpetersäure Zuckersäure lieferten²⁾. Wir haben uns aber mit diesem Nachweis nicht begnügt, sondern in sechs Fällen den Zucker durch Krystallisation rein oder annähernd rein dargestellt und auf sein spezifisches Drehungsvermögen, sowie auf sein Verhalten gegen Hefe untersucht. Letzteres geschah nach der von Tollens und

¹⁾ Doch liessen wir den einzudampfenden Zuckérlösungen (den Filtraten vom Barymsulfat) eine ganz schwach saure Reaction; andernfalls färben sich die Lösungen etwas stärker während des Eindampfens (wenigstens tritt dies ein, sobald die Reaction der Flüssigkeiten in's Alkalische umschlägt). Die in den Lösungen dann noch sich vorfindende geringe Schwefelsäuremenge wurde durch Barytzusatz entfernt, nachdem die Lösungen auf ein geringes Volumen eingedunstet worden waren.

²⁾ Das Entstehen von Zuckersäure kann für sich allein nicht als ein genügender Beweis für das Vorhandensein von Traubenzucker betrachtet werden, seitdem wir durch die Arbeiten E. Fischer's und seiner Schüler wissen, dass auch die Gulose Zuckersäure liefert (vgl. Berichte der D. Chem. Gesellschaft, Bd. 24, S. 527 und 534). Erhält man aber ausser Zuckersäure auch ein im Schmelzpunkt mit dem Glucosazon übereinstimmendes Osazon, so ist damit bewiesen, dass Traubenzucker vorhanden war; denn das Osazon der Gulose hat einen weit niedrigeren Schmelzpunkt.

Stone¹⁾ gegebenen Vorschrift (der Versuch wurde also stets quantitativ ausgeführt). Zur Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens diente ein Soleil-Ventzke'scher Polarisationsapparat. Behufs Darstellung der Zuckersäure lösten wir 5 gr. krystallisirten Zucker oder ein dieser Gewichtsmenge ungefähr entsprechendes Quantum von Zuckersyrup in 30 ccm. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,15 und verdunsteten die Flüssigkeit im Wasserbade bei gelinder Wärme zum Syrup; aus Letzterem stellten wir dann saures zuckersaures Kalium dar. Nachdem dieses Salz durch Umkrystallisiren gereinigt war, wurde es zur Darstellung des neutralen Silbersalzes verwendet. Alle diese Operationen wurden nach den von Gans und Tollens²⁾ gegebenen Vorschriften ausgeführt. Das Silbersalz diente, nachdem es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet worden war, zur Silberbestimmung.

Zur Prüfung auf Mannose lösten wir Proben der syrupförmigen Rohproducte oder der von den krystallisirten Producten abgepressten Mutterlaugen in wenig Wasser und fügten eine Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin sowie Bleiessig zu. War Mannose vorhanden, so mussten beide Reagentien Fällungen geben.

Die Prüfung auf Galactose liess sich mit derjenigen auf Traubenzucker verbinden; wenn behufs der Gewinnung von Zuckersäure die Glucosepräparate mit Salpetersäure erhitzt wurden, so mussten sie, wenn Galactose vorhanden war, Schleimsäure liefern. Falls für Gewinnung der Zuckersäure ein krystallisirtes Zuckerpräparat benutzt worden war, so musste selbstverständlich zur Prüfung auf Galactose auch noch die Mutterlauge verwendet werden. Gleich an dieser Stelle sei mitgetheilt, dass wir an keinem unserer Präparate Galactose mit Sicherheit nachzuweisen vermochten. Allerdings lieferten einige Rohproducte und Mutterlaugen beim

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 249, S. 257. Man bringt eine Auflösung von $\frac{1}{4}$ gr. Zucker mit etwas Hefe und einer Hefenährlösung über Quecksilber in eine graduirte Glasröhre und ermittelt, wie viel Gas sich nach Verlauf einer gewissen Zeit entwickelt hat.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 249, S. 218.

Erhitzen mit Salpetersäure Ausscheidungen einer schwer löslichen Substanz in geringer Quantität; die Untersuchung derselben ergab aber, dass sie fast ausschliesslich aus anorganischem Material bestanden.

Zur Prüfung auf Pentaglucofen benutzten wir das Phloroglucin-Salzsäure-Reagens. Mit demselben erhielten wir nur bei einem der krystallisirten Producte eine schwache Reaction; bei den Mutterlaugen war das Resultat stets negativ. Da aber aus den w. u. mitgetheilten Versuchsergebnissen zu schliessen ist, dass einige Mutterlaugen eine Pentaglucose (Xylose) enthielten, so wird man annehmen müssen, dass unter solchen Verhältnissen, wie sie bei den Mutterlaugen sich finden, d. h. also beim Vorhandensein grösserer Quantitäten von Traubenzucker, die Reaction auf Pentaglucofen mit dem oben genannten Reagens nicht empfindlich ist.

Im Folgenden theile ich die in in dieser Weise bei Untersuchungen einzelner Glucose-Präparate erhaltenen Resultate in möglichster Kürze mit.

1. Glucose aus Tannenholz-Cellulose. Das syrupförmige Rohproduct verwandelte sich binnen einer Woche in eine Krystallmasse, welche nur wenig Mutterlauge einschloss. Die Krystalle wurden durch Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge möglichst befreit und hierauf aus Wasser, dann aus Weingeist, schliesslich aus Methylalkohol umkrystallisirt. Bei Ermittlung des specifischen Drehungsvermögens wurde für das so gewonnene Product folgendes Resultat erhalten: Eine wässrige Lösung, welche in 20 ccm. 2,0103 gr. Substanz (wasserfrei) enthielt, drehte nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur $30,55^{\circ}$ S.-V. nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +52,55^{\circ}$. Dieses Resultat stimmt sehr gut auf Traubenzucker; denn nach Tollens¹⁾ ist für reinen wasserfreien Traubenzucker in 10procentiger wässriger Lösung $[\alpha]_D = +52,74^{\circ}$.

Gegen Hefe verhielt sich unser Zucker genau so wie Traubenzucker. Er ging eben so rasch in Gährung über

¹⁾ Handbuch der Kohlenhydrate, S. 45.

wie Letzterer und lieferte annähernd die gleiche Gasmenge, wie eine der Quantität nach gleiche Probe der genannten Zuckerart.

Bei der Oxydation durch Salpetersäure lieferte unser Zucker Zuckersäure. Das Silbersalz der Letzteren gab bei der Analyse folgende Resultate:

- a) 0,6835 gr. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,3470 gr. = 50,77% Ag.
 b) 0,5590 gr. Substanz hinterliessen 0,2840 gr. = 50,81% Ag.

Die Theorie verlangt 50,94% Ag.

Diese Resultate machen es zweifellos, dass der vorliegende Zucker Traubenzucker war. Die Prüfung auf Galactose, Mannose und Pentaglucosen, für welche das krystallisirte Rohproduct und die Mutterlauge verwendet wurden, gab negative Resultate.

2. Glucose aus Roggenstroh-Cellulose. Das Rohproduct verhielt sich in Bezug auf die Krystallisation ebenso wie das Vorige. Die Krystalle wurden einmal aus Wasser, dann aus Weingeist, schliesslich aus Methylalkohol umkrystallisirt. Die Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens gab dann folgendes Resultat: Eine wässrige Lösung, welche 0,983 gr. Substanz (wasserfrei) in 10 ccm. enthielt, drehte im 100 mm.-Rohr bei Zimmertemperatur $14,8^{\circ}$ S.-V. nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +52,10^{\circ 1)}$.

Gegen Hefe verhielt sich der Zucker aus Roggenstroh-Cellulose ganz ebenso wie Traubenzucker. Beim Erhitzen mit Salpetersäure lieferte er Zuckersäure. Das Silbersalz der Letzteren gab bei der Analyse folgende Zahlen:

- a) 0,8350 gr. Substanz gaben 0,4225 gr. = 50,60% Ag.
 b) 0,5300 » » » 0,2667 » = 50,32 » »

Die Theorie verlangt 50,94% Ag.

Demnach war auch der krystallisirte Zucker aus Roggenstroh-Cellulose Traubenzucker. Die Prüfung auf Galactose und Mannose lieferte negative Resultate. Das krystallisirte

¹⁾ Für ein nur aus Weingeist, nicht aus Methylalkohol umkrystallisirtes Präparat wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen $[\alpha]_D = +51,9^{\circ}$ gefunden.

Rohproduct gab mit dem Phloroglucin-Salzsäure-Reagens eine schwach roth gefärbte Flüssigkeit; bei dem durch Umkrystallisiren gereinigten Product trat diese Erscheinung nicht mehr auf.

3. Glucose aus Weizenkleien-Cellulose. Das Rohproduct verhielt sich in Bezug auf die Krystallisation ebenso wie die Vorigen. Die Untersuchung des einmal aus Weingeist umkrystallisirten Zuckers im Polarisationsapparat gab folgendes Resultat: Eine wässrige Lösung, welche in 20 cbcm. 1,9987 gr. Substanz (wasserfrei) enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr bei Zimmertemperatur $29,9^{\circ}$ S.-V. nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +51,8^{\circ}$. Es darf angenommen werden, dass der Zucker erst nach nochmaligem Umkrystallisiren ein Resultat gegeben haben würde, welches dem für reinen Traubenzucker gefundenen noch näher liegt.

Gegen Hefe verhielt sich das Product genau so wie Traubenzucker. Bei der Oxydation durch Salpetersäure lieferte es Zuckersäure. Die Analyse des zuckersauren Silbers gab folgende Resultate:

a) 0,3770 gr. Substanz gaben 0,1910 gr. = 50,67% Ag.

b) 0,7370 » » » 0,3710 » = 50,34 » »

Die Theorie verlangt 50,94% Ag.

Demnach war auch dieses Product Traubenzucker. Die Prüfung auf Galactose, Mannose und Pentaglucosen gab negative Resultate.

4. Glucose aus Rothklee-Cellulose. Das Rohproduct verhielt sich in Bezug auf die Krystallisation ebenso wie die Vorigen. Die Untersuchung des zuerst aus Wasser, dann aus Weingeist, schliesslich aus Methylalkohol umkrystallisirten Zuckers im Polarisationsapparat gab folgendes Resultat: Eine wässrige Lösung, welche in 20 cbcm. 2,138 gr. Substanz (wasserfrei) enthielt, drehte bei Zimmertemperatur im 200 mm.-Rohr $32,5^{\circ}$ S.-V. nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +52,67^{\circ 1)}$.

¹⁾ Für ein nur aus Weingeist, nicht aus Methylalkohol umkrystallisirtes Präparat wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen $[\alpha]_D = +51,0^{\circ}$ gefunden.

Gegen Hefe verhielt sich das krystallisirte Product wie Traubenzucker. Bei der Oxydation durch Salpetersäure lieferte es Zuckersäure. Die Analyse des zuckersauren Silbers lieferte folgende Resultate:

a) 0,4010 gr. Substanz gaben 0,2040 gr. = 50,88% Ag.

b) 0,4530 » » » 0,2290 » = 50,56 » »

Die Theorie verlangt 50,94% Ag.

Auch dieses Product war also Traubenzucker. Die Prüfung auf Galactose, Mannose und Pentaglucofen lieferte negative Resultate.

5. Glucose aus Lupinensamen-Cellulose¹⁾. Das Rohproduct verhielt sich in Bezug auf die Krystallisation wie die Vorigen. Die Untersuchung des nur einmal aus Weingeist umkrystallisirten Zuckers im Polarisationsapparat gab folgendes Resultat: Eine wässrige Lösung, welche in 20 ccm. 1,7518 gr. Substanz (wasserfrei) enthielt, drehte bei 21,5° C. im 200 mm.-Rohr 25,7° S.-V. nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +50,8^\circ$. Es darf angenommen werden, dass der Zucker nach nochmaligem Umkrystallisiren ein Drehungsvermögen gezeigt haben würde, welches demjenigen des reinen Traubenzuckers noch näher liegt. Der bezügliche Versuch ist von uns nicht ausgeführt worden, weil wir diesen Zucker nur in geringer Quantität zur Verfügung hatten (von der Lupinensamen-Cellulose war nur eine relativ geringe Menge verarbeitet worden). In Folge davon haben wir noch das Osazon des Zuckers dargestellt, indem wir die wässrige Lösung des Zuckers mit essigsauerm Phenylhydrazin eine halbe Stunde lang im Wasserbade erhitzen, das dabei erhaltene gelbe krystallinische Product abfiltrirten, mit Wasser wuschen, nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier mit Weingeist anrührten, wieder abfiltrirten und abpressten, schliesslich aus 80procentigem

¹⁾ Wie w. o. schon angegeben worden ist, war dieses Cellulose-Präparat aus entschälten Samen dargestellt. Das Gleiche gilt für die Cellulose aus Erbsensamen.

Weingeist umkrystallisirten. Das so dargestellte Osazon schmolz bei 202° ¹⁾).

Gegen Hefe verhielt sich der Zucker wie Traubenzucker. Bei der Oxydation durch Salpetersäure lieferte er Zuckersäure. Die Analyse des zuckersauren Silbers lieferte folgendes Resultat:

0,4460 gr. Substanz gaben 0,2265 gr. = 50,78% Ag.

Die Theorie verlangt 50,94% Ag.

Demnach war auch dieses Product Traubenzucker. Die Prüfung auf Galactose, Mannose und Pentagluosen lieferte negative Resultate.

6. Glucose aus Erbsensamen-Cellulose. Das Rohproduct begann sehr bald zu krystallisiren. Wir haben eine Trennung der Krystalle von der Mutterlauge nicht ausgeführt, sondern uns mit dem Nachweis begnügt, dass das Rohproduct bei der Oxydation durch Salpetersäure Zuckersäure lieferte. Das Silbersalz der Letzteren gab bei der Analyse folgende Resultate:

a) 0,4350 gr. Substanz gaben 0,2205 gr. = 50,69% Ag.

b) 0,6755 » » » 0,3405 » = 50,41 » »

Die Theorie verlangt 50,94% Ag.

Diese Resultate gestatten, auch dieses Product für Traubenzucker zu erklären²⁾. Die Prüfung auf Galactose, Mannose und Pentagluosen gab negative Resultate.

7. Glucose aus Lupinensamen-Schalen-Cellulose. Das Rohproduct verwandelte sich im Laufe einer Woche in eine Krystallmasse, welche nur wenig Mutterlauge einschloss. Die Krystalle wurden zwischen Fliesspapier abgepresst und

¹⁾ Da man nach den Beobachtungen E. Fischer's bei Bestimmung des Schmelzpunkts der Osazone die richtigsten Resultate erhält, wenn man rasch erhitzt, so verfahren wir in folgender Weise: Das zur Aufnahme des Capillarröhrchens bestimmte Schwefelsäurebad wurde zunächst auf $175-180^{\circ}$ erhitzt. Dann wurde das Röhrchen mit der Substanz eingesetzt. Sodann liessen wir die Temperatur rasch bis zum Schmelzpunkt des Osazons steigen.

²⁾ Dass nicht Gulose vorlag, konnte aus der Krystallisationsfähigkeit des Rohproducts geschlossen werden.

dann zweimal aus Weingeist umkrystallisirt. Da wir aus einem w. u. mitzutheilenden Grunde vermutheten, dass in diesem Falle dem Traubenzucker eine Pentaglucose beigemischt sei, so wurden die Krystalle fractionsweise aufgesammelt und dann im Polarisationsapparat getrennt untersucht. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

Fraction I. Eine wässrige Lösung, welche in 20 ccm. 1,8910 gr. Substanz (wasserfrei) enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr bei 17° C. 28,6° S.-V. nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +52,3^\circ$.

Fraction II. Eine wässrige Lösung, welche in 20 ccm. 1,996 gr. Substanz (wasserfrei) enthielt, drehte unter den gleichen Versuchsbedingungen 30,2° S.-V. nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +52,4^\circ$.

Fraction III. Eine wässrige Lösung, welche in 10 ccm. 0,8510 gr. Substanz (wasserfrei) enthielt, drehte unter den gleichen Versuchsbedingungen 25,6° S.-V. nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +52,0^\circ$.

Alle drei Fractionen zeigten also ein Drehungsvermögen, welches demjenigen des reinen Traubenzuckers sehr nahe liegt.

Gegen Hefe verhielt sich der Zucker wie Traubenzucker. Bei der Oxydation durch Salpetersäure lieferte er Zuckersäure. Das Silbersalz der Letzteren lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

a) 0,2080 gr. Substanz gaben 0,1052 gr. = 50,58% Ag.

b) 0,5930 » » » 0,3000 » = 50,60 » »

Die Theorie verlangt 50,94% Ag.

Diese Resultate beweisen, dass das vorliegende Product Traubenzucker war. Die Prüfung auf Galactose, Mannose und Pentaglusen gab negative Resultate (vgl. jedoch auch das im Abschnitt C Mitgetheilte).

8. Glucose aus Kaffeebohnen-Cellulose. Das Rohproduct blieb sehr lange syrupförmig; erst in einer 12 Monate lang aufbewahrten Probe begannen Krystalle sich abzuscheiden; doch blieb der grösste Theil der Probe syrupös. Um eine Reinigung zu erzielen, wurde das Rohproduct in kochendem Weingeist aufgenommen und die vom Ungelösten abfiltrirte

Lösung wieder eingedunstet. Auch das so erhaltene Product blieb aber Monate lang syrupös. Der Grund für dieses Verhalten liegt darin, dass in diesem Product eine sehr beträchtliche Quantität von Mannose enthalten war. Neben derselben fand sich Traubenzucker vor.

Das Vorhandensein von Mannose wird durch folgende Versuchsergebnisse bewiesen: Eine Lösung des Syrups in wenig Wasser gab Niederschläge mit Bleiessig und mit essigsaurem Phenylhydrazin. Die durch letzteres Reagens in der Kälte hervorgebrachte krystallinische Fällung wurde auf ein Filter gebracht, mit Wasser, Weingeist und Aether gewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und sodann aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Das so gewonnene Product erschien unter dem Mikroskop in kleinen Tafeln, stimmte im Aussehen mit einem aus Steinnüssen dargestellten Präparat des Phenylhydrazons der Mannose überein und besass den gleichen Schmelzpunkt, wie Letzteres: bei ziemlich langsamem Erhitzen trat das Schmelzen bei $185-186^{\circ}$ ein, bei raschem Erhitzen erst bei ungefähr 200° (entsprechend der Angabe E. Fischer's). Eine nach den Angaben E. Fischer's¹⁾ bereitete Lösung der Krystalle erwies sich im Polarisationsapparat als schwach linksdrehend. Zur Darstellung des Oxims wurde die wässrige Lösung des Rohproducts mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Natriumcarbonat vermischt; nach 1—2tägigem Stehen schieden sich Krystalle aus, welche, nachdem sie einmal umkrystallisirt worden waren, bei 180° schmolzen; nach E. Fischer und J. Hirschberger schmilzt das Oxim der Mannose bei 184° ; doch variirt der Schmelzpunkt etwas, je nachdem man rascher oder weniger rasch erhitzt²⁾.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich mit Sicherheit schliessen, dass der Glucose-Syrup Mannose einschloss. Dass es d-Mannose war, wird dadurch bewiesen, dass die Lösung des Hydrazons in Salzsäure linksdrehend war³⁾.

¹⁾ Berichte d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 23, S. 384.

²⁾ Ebendasselbst, Bd. 22, S. 1155.

³⁾ Nach E. Fischer, Berichte d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 23, S. 384.

Um auf das Vorhandensein von Traubenzucker zu prüfen, wurde ein Theil des Rohproducts durch Salpetersäure oxydirt und der dabei erhaltene Syrup in bekannter Weise auf saures zuckersaures Kalium verarbeitet. Wir erhielten dieses Salz, aber in viel geringerer Quantität, als aus den anderen Glucose-Präparaten. Die Analyse des aus dem Kaliumsalz dargestellten neutralen zuckersauren Silbers gab folgende Resultate:

a) 0,2880 gr. Substanz gaben 0,1465 gr. = 50,87% Ag.

b) 0,3140 » » » 0,1590 » = 50,64 » »

Die Theorie verlangt 50,94% Ag.

Da auch die Gulose Zuckersäure liefert, so mussten wir, um das Vorhandensein von Traubenzucker behaupten zu können, noch nachweisen, dass die Glucose, aus welcher Zuckersäure entstanden war, ein im Schmelzpunkt mit dem Glucosazon übereinstimmendes Resultat lieferte¹⁾. Zu diesem Zweck vermischten wir eine wässrige Lösung des Rohproducts in der Kälte mit überschüssigem essigsauerm Phenylhydrazin, filtrirten das in reichlicher Menge ausgeschiedene Phenylhydrazon der Mannose nach Verlauf mehrerer Stunden²⁾ ab und erhitzen das Filtrat eine halbe Stunde lang im Wasserbade. In reichlicher Menge schied sich ein krystallinisches Osazon ab, welches in der auf S. 420 beschriebenen Weise behandelt und sodann aus 80procentigem Weingeist umkrystallisirt wurde. Dasselbe schmolz bei 202—203° und kann demnach für Glucosazon erklärt werden.

Der aus Kaffeebohnen-Cellulose erhaltene Glucose-Syrup schloss demnach Mannose und Traubenzucker ein. Es war nun von Interesse, diesen Syrup im Polarisationsapparat zu untersuchen. Es zeigte sich, dass eine wässrige Lösung desselben, welche in 100 cbcm. 13,5 gr. Trockensubstanz ent-

¹⁾ Das Osazon der Gulose hat nach E. Fischer einen weit niedrigeren Schmelzpunkt.

²⁾ Wir liessen die mit essigsauerm Phenylhydrazin vermischte Flüssigkeit so lange stehen, bis eine Zunahme der aus dem Phenylhydrazon der Mannose bestehenden Ausscheidung nicht mehr wahrgenommen werden konnte.

hielt¹⁾, im 200 mm.-Rohr $21,4^{\circ}$ S.-V. nach rechts drehte; daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +27,4^{\circ}$. Nach diesem Resultat kann das Rohproduct ein Gemenge von ungefähr 60% Mannose und 40% Traubenzucker gewesen sein, vorausgesetzt, dass nur diese beiden Zuckerarten sich vorfanden (die Prüfung des Syrups auf Galactose und auf Pentaglucosen gab negative Resultate).

Da wir die Kaffee-Cellulose, aus welcher der für diese Versuche benutzte Glucose-Syrup dargestellt worden war, nicht mit F. Schulze'schem Reagens behandelt hatten, so erschien es angezeigt, noch ein mit diesem Reagens behandeltes Kaffee-cellulose-Präparat in gleicher Weise zu verarbeiten, um festzustellen, ob der bei der Hydrolyse in Mannose übergehende Bestandtheil der Zellwandungen durch das genannte Reagens zerstört wurde oder nicht. Das bezügliche, aus einer andern Kaffeebohnen-Sorte dargestellte Präparat, welches vor der Behandlung mit dem F. Schulze'schen Reagens 4—5 Stunden lang mit verdünnter Salzsäure gekocht worden war, lieferte bei der Hydrolyse gleichfalls einen an Mannose sehr reichen Syrup; Proben desselben gaben sowohl mit Bleiessig wie mit essigsäurem Phenylhydrazin sehr starke Fällungen. Auch in diesem Falle lag d-Mannose vor; denn das Hydrazin war in salzsaurem Lösung linksdrehend. Dass neben der Mannose Traubenzucker sich vorfand, ist daraus zu schliessen, dass aus dem bei Oxydation des Rohproducts durch Salpetersäure erhaltenen Syrup saures zuckersaures Kalium, freilich nur in sehr geringer Quantität, dargestellt werden konnte. Während aber in diesen Punkten das zweite Glucose-Präparat mit dem ersten übereinstimmte, zeigte sich eine Differenz im optischen Verhalten. Das zweite Präparat war nämlich nur

¹⁾ Zur Ermittlung des Trockensubstanzgehalts wurde eine abgemessene Menge der Lösung in einem Platinschälchen eingedunstet und der Rückstand auf heissem Sand im Vacuum bis zur Constanz des Gewichts ausgetrocknet. Die beim Verbrennen des Rückstands hinterbleibende geringe Aschenmenge wurde vom Gewicht abgezogen, der Rest als Zucker angesehen. Da die letztere Annahme vermuthlich nicht absolut richtig ist, so kann die oben für $[\alpha]_D$ angegebene Zahl nur als eine approximative betrachtet werden.

sehr schwach rechtsdrehend; eine wässrige Lösung desselben, welche in 100 cbcm. 6,8 gr. Trockensubstanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr nur $0,5^{\circ}$ S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +1,5^{\circ 1)}$. Demnach muss hier wohl neben Mannose und Traubenzucker noch eine linksdrehende Glucose vorhanden gewesen sein; es ist demnach anzunehmen, dass die beiden, aus verschiedenem Material dargestellten Kaffee-cellulose-Präparate nicht genau die gleiche Zusammensetzung gehabt haben.

9. Glucose aus Cocoskuchen-Cellulose. Wir haben drei Cellulose-Präparate, welche aus Cocoskuchen verschiedener Herkunft dargestellt worden waren, auf Glucose verarbeitet. Von den dabei erhaltenen drei Glucose-Präparaten erwiesen sich zwei als sehr reich an Mannose; sie gaben starke Fällungen mit Bleiessig und mit essigsaurem Phenylhydrazin (in der Kälte); das Hydrazon zeigte das gleiche Verhalten wie die aus Steinnüssen und aus Kaffeebohnen dargestellten Präparate der gleichen Verbindung. Das dritte Glucose-Präparat dagegen gab mit essigsaurem Phenylhydrazin nur eine sehr schwache Fällung und schloss also nur wenig Mannose ein. Neben letzterer Zuckerart war Traubenzucker vorhanden. Denn das Rohproduct lieferte bei der Oxydation durch Salpetersäure Zuckersäure, deren Silbersalz bei der Analyse folgende Resultate gab:

- a) 0,2500 gr. Substanz gaben 0,1270 gr. = 50,80% Ag.
 b) 0,2302 » » » 0,1155 » = 50,70 » »

Die Theorie verlangt 50,94% Ag.

Als ferner aus einer wässrigen Lösung des Rohproducts die Mannose durch essigsaures Phenylhydrazin möglichst vollständig ausgefällt und das Filtrat sodann im Wasserbade erhitzt wurde, schied sich ein Osazon aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus 80 procentigem Weingeist bei $202-203^{\circ}$

¹⁾ Diese Zahl kann ebenso wie die bei dem anderen Glucose-Präparat erhaltene nur als eine approximative angesehen werden; denn der Zuckergehalt der untersuchten Lösung entsprach vielleicht nicht genau dem Trockensubstanzgehalt.

schmolz und demnach für Glucosazon erklärt werden konnte¹⁾.

Da die aus den verschiedenen Präparaten von Cocoskuchen-Cellulose erhaltenen Glucose-Syrup ungleiche Quantitäten von Mannose einschlossen, so ergibt sich die Schlussfolgerung, dass diese Cellulose in ihrer Zusammensetzung variirt.

10. Glucose aus Sesamkuchen-Cellulose. Dieses Glucose-Präparat enthielt ebenso, wie die beiden Vorigen, Mannose und Traubenzucker. Die Mannose wurde durch Darstellung des Phenylhydrazons, sowie durch die Fällung mit Bleiessig identificirt. Dass Traubenzucker vorhanden war, geht aus folgenden Versuchsergebnissen hervor: Bei der Oxydation durch Salpetersäure lieferte der Glucose-Syrup Zuckersäure, deren Silbersalz bei der Analyse folgende Resultate gab:

a) 0,2920 gr. Substanz gaben 0,1480 gr. = 50,70 % Ag.

b) 0,3322 » » » 0,1692 » = 50,93 » »

während die Theorie 50,94% Ag verlangt. Ferner schied sich aus dem Filtrat vom Phenylhydrazon der Mannose beim Erwärmen ein Osazon aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus 80procentigem Alkohol bei 202—203° schmolz und demnach für Glucosazon erklärt werden konnte.

Der Mannose-Gehalt dieses Glucose-Präparats war, nach der Stärke der durch essigsäures Phenylhydrazin in der Kälte hervorgebrachten Fällung zu urtheilen, nicht sehr bedeutend; in Uebereinstimmung damit steht es, dass dieses Präparat schon nach einigen Wochen zu krystallisiren begann.

Wie aus den im Vorigen gemachten Mittheilungen zu ersehen ist, haben wir für zehn Cellulosen verschiedener Herkunft den Beweis beigebracht, dass dieselben bei der Hydrolyse Traubenzucker liefern. Dazu kommt als elfte noch die

¹⁾ Dieses Osazon wurde genau ebenso behandelt, wie auf S. 420 angegeben worden ist. Auch die Schmelzpunkts-Bestimmung geschah in der w. o. beschriebenen Weise.

Baumwoll-Cellulose, für welche das Gleiche schon durch Flechsig (*loc. cit.*) nachgewiesen worden ist.

Es ist bemerkenswerth, dass alle bis jetzt in dieser Hinsicht untersuchten Cellulose-Präparate Traubenzucker lieferten. Dieser Befund entspricht der bisher schon verbreiteten, aber nur auf ein Versuchsergebnis sich stützenden Annahme, dass die Cellulose ein Anhydrid des Traubenzuckers ist¹⁾.

Aus drei Cellulosen erhielten wir aber neben Traubenzucker auch Mannose. Daraus ist zu schliessen, dass auch eine Modification der Cellulose existirt, welche ein Anhydrid der Mannose ist. Was wir über die Natur dieses Körpers noch zu ermitteln vermochten, ist im folgenden Abschnitt mitgetheilt.

In keinem der bei Hydrolyse der Cellulosen erhaltenen Glucose-Präparate liess sich Galactose nachweisen. Dieses Versuchsergebnis kann zugleich als ein Beweis dafür betrachtet werden, dass aus unseren Cellulose-Präparaten durch das Kochen mit einer verdünnten Mineralsäure die Hemicellulosen, wenn nicht ganz vollständig, so doch bis auf einen nicht in Betracht kommenden Rest, entfernt worden waren. Denn von den zur Verwendung gekommenen pflanzlichen Objecten enthalten sechs, nämlich Lupinen- und Erbsensamen, Schalen der Lupinensamen, Rothkleepflanzen, Kaffeebohnen und Cocoskuchen, Hemicellulosen, welche bei der Hydrolyse Galactose liefern. Wären die Letzteren durch die verdünnten Mineralsäuren nicht gelöst worden, so hätten die bei Hydrolyse der rückständigen Cellulosen erhaltenen Glucose-Präparate nachweisbare Galactosemengen einschliessen müssen.

B. Ueber die Mannoso-Cellulose.

Mit den Namen «Mannoso-Cellulose» bezeichne ich die in den Kaffeebohnen, sowie in den Cocos- und Sesamkuchen enthaltene celluloseähnliche Substanz, welche bei der Hydrolyse

¹⁾ Und zwar ein polymeres Anhydrid; denn es ist anzunehmen, dass die Formel der Cellulose = $(C_6H^{10}O_5)^x$ ist.

Mannose liefert. Dass dieselbe nicht nur dem F. Schulzeschen Reagens, sondern auch heissen verdünnten Mineralsäuren widersteht, geht aus den im vorigen Abschnitt von mir gemachten Mittheilungen hervor; sie muss demnach wohl für verschieden von dem durch heisse verdünnte Mineralsäuren leicht in Lösung zu bringenden Anhydrid der Mannose erklärt werden, welches sich in den Steinnüssen, sowie in einer Anzahl anderer Pflanzensamen vorfindet und von mir zu den Hemicellulosen gerechnet wird¹⁾.

Dass diese Substanz in Bezug auf die Widerstandsfähigkeit gegen verdünnte Schwefelsäure der gewöhnlichen Cellulose (Dextroso-Cellulose) nur wenig nachsteht, ergibt sich aus einigen Versuchen, welche mit einem der beiden aus Kaffeebohnen dargestellten Cellulose-Präparate angestellt wurden. Von demselben wurden bei 1stündigem Kochen mit 1 $\frac{1}{4}$ procentiger Schwefelsäure 2,96%, bei 1stündigem Kochen mit 5procentiger Schwefelsäure 8,39% gelöst. Von einer sehr sorgfältig gereinigten Cellulose aus Tannenholz gingen bei 1stündigem Kochen mit 1 $\frac{1}{4}$ procentiger Schwefelsäure 1,56%, bei 1stündigem Kochen mit 5procentiger Schwefelsäure 4,55% in Lösung. Andere Cellulose-Präparate (dargestellt aus Rothkleepflanzen, Weizenkleie und Lupinenschalen) verloren bei 1stündigem Kochen mit 1 $\frac{1}{4}$ procentiger Schwefelsäure 0,90—2,76% an Gewicht. Die Kaffeebohnen-Cellulose wurde demnach durch die verdünnte Schwefelsäure zwar etwas stärker angegriffen, als die Cellulosen anderer Herkunft; doch kann der Unterschied nicht für erheblich erklärt werden.

Dass die Mannoso-Cellulose auch in den übrigen Eigenschaften mit der gewöhnlichen Cellulose übereinstimmt, darf wohl aus dem Verhalten der bezüglichen Cellulose-Präparate geschlossen werden. Dieselben wurden durch Jod und Schwefelsäure, sowie durch Chlorzinkjod intensiv blau gefärbt und waren löslich in Kupferoxyd-Ammoniak, sowie in einem Gemisch von concentrirter Salzsäure und Chlorzinklösung.

¹⁾ So dass also die Existenz mehrerer Anhydride der Mannose (von ungleicher Widerstandsfähigkeit gegen Säuren) in den Zellmembranen anzunehmen ist.

Bei der Elementaranalyse eines lufttrocknen Kaffee-cellulose-Präparats wurden folgende Resultate erhalten¹⁾:

1. 0,2502 gr. Substanz (nach Abzug der geringen Aschenmenge in Rechnung gestellt) gaben 0,3892 gr. CO² und 0,1448 gr. H²O.
2. 0,2134 gr. Substanz (exclus. Asche) gaben 0,3332 gr. CO² und 0,1296 gr. H²O.
3. 3,4710 gr. Substanz verloren beim Trocknen bei 105° 0,1738 gr. = 5,07% an Gewicht, bei 110° 0,2014 gr. = 5,83%.

Aus diesen Daten berechnet sich für die bei 105° getrocknete Substanz der folgende C- und H-Gehalt:

	1.	2.	Mittel:
C =	44,69%	44,85%	44,77%
H =	6,18 »	6,51 »	6,35 »
O =	—	—	—

Für die bei 110° getrocknete Substanz berechnen sich folgende Zahlen:

	1.	2.	Mittel:
C =	45,04%	45,21%	45,13%
H =	6,13 »	6,47 »	6,30 »
O =	—	—	—

Die Formel C⁶H¹⁰O⁵, welche man der Cellulose gewöhnlich beilegt, verlangt 44,44% C, 6,17% H und 49,39% O. Aus der Zusammenstellung, welche sich in Gmelin's Handbuch der Chemie, Bd. 7, S. 578—581 findet, ist aber zu ersehen, dass die bei Analyse vieler Cellulose-Präparate erhaltenen Resultate von den durch vorstehende Formel geforderten Werthen beträchtlich abweichen — z. Th. weit mehr, als die für die Kaffee-Cellulose von uns gefundenen Zahlen.

Der Stickstoffgehalt des analysirten Kaffee-Cellulose-Präparats betrug nur 0,06%.

C. Darstellung von Holzgummi (Xylan) aus Cellulose-Präparaten.

Ausser Anhydriden des Traubenzuckers und der Mannose enthielten die von uns dargestellten Cellulose-Präparate auch eine Substanz, welche sich in Xylose überführen liess. Zur Auffindung derselben führte eine Beobachtung, welche zuerst

¹⁾ Die Analyse wurde von E. Winterstein ausgeführt.

an der aus den Schalen der Lupinensamen dargestellten Cellulose gemacht wurde. Als diese Cellulose — ein Präparat von rein weisser Farbe, welches sich in Kupferoxydammoniak bis auf einen äusserst geringen Rest auflöste und demnach nur höchst geringe Mengen von Unreinigkeiten einzuschliessen schien — mit Phloroglucin und verdünnter Salzsäure einige Minuten lang gekocht wurde, färbte sie sich intensiv violett-roth, während die Flüssigkeit nur vorübergehend eine schwach rothe Färbung annahm (später wurde sie gelb). Die Färbung, welche die Cellulose bei dieser Behandlung annahm, trat am reinsten hervor, als wir nach dem Erhitzen mit den genannten Reagentien die gefärbte Masse abfiltrirten und mit Wasser auswuschen. Brachte man sie sodann in eine ca. 50 procentige Chlorallösung, so nahm auch Letztere eine stark violettrothe Färbung an¹⁾.

Ein aus den Schalen der Erbsensamen dargestelltes Cellulose-Präparat zeigte diese Reaction in der gleichen Stärke. Baumwolle- und Tannenholz-Cellulose färbten sich dagegen bei gleicher Behandlung nur so schwach röthlich, dass ihre Färbung erst nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser deutlich wahrgenommen werden konnte. Andere Cellulose-Präparate, z. B. diejenigen, welche aus Roggenstroh und aus Rothkleepflanzen dargestellt worden waren, färbten sich zwar etwas stärker, aber doch lange nicht so intensiv, wie die zuerst genannten Cellulosen.

Da die beschriebene Reaction Verwandtschaft mit derjenigen besitzt, welche die Pentaglucofen mit Phloroglucin und Salzsäure geben²⁾, so schien es angezeigt, zu untersuchen, wie viel Furfurol jene Cellulose-Präparate lieferten. Ein nach dem Verfahren von Stone und Tollens³⁾

¹⁾ Zu letzterem Versuch veranlassten uns Beobachtungen, welche von E. Schär (Archiv der Pharmacie, Bd. 228, S. 257) über die Einwirkung des Chloralhydrats auf Zellsubstanz gemacht worden sind.

²⁾ Hervorzuheben ist, dass diese Reaction nicht mit derjenigen zusammenfällt, welche das Lignin gibt. Denn die Cellulose-Präparate wurden durch Phloroglucin und Salzsäure in der Kälte gar nicht gefärbt.

³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 249, S. 230.

ausgeführter Versuch zeigte, dass in der That aus der Lupinenschalen-Cellulose eine nicht unbedeutliche Furfurolmenge erhalten werden konnte. Später hat Herr E. Winterstein auf meine Veranlassung nach dem verbesserten Verfahren von de Chalmot und Tollens¹⁾ Bestimmungen ausgeführt, welche folgende Resultate²⁾ lieferten:

- a) 2,00 gr. Lupinenschalen-Cellulose gaben 0,2160 gr. Hydrazon = 0,1366 gr. oder 6,83% Furfurol.
- b) Die gleiche Substanzmenge gab 0,2070 gr. Hydrazon = 0,1335 gr. oder 6,67% Furfurol.

Bestimmungen, welche nach der gleichen Methode mit einigen anderen Cellulose-Präparaten ausgeführt wurden, gaben folgende Resultate:

Cellulose aus den Samenschalen der Erbse.

- a) 2,00 gr. Substanz gaben 0,2564 gr. Hydrazon = 0,1575 gr. oder 7,87% Furfurol.
- b) Die gleiche Substanzmenge gab 0,2500 gr. Hydrazon = 0,1542 gr. oder 7,71% Furfurol.

Cellulose aus Roggenstroh.

- a) 2,50 gr. Substanz gaben 0,1270 gr. Hydrazon = 0,0869 gr. oder 3,47% Furfurol.
- b) Die gleiche Substanzmenge gab 0,1196 gr. Hydrazon = 0,0907 gr. oder 3,63% Furfurol.

Cellulose aus Rothkleepflanzen.

- a) 2,00 gr. Substanz gaben 0,0990 gr. Hydrazon = 0,0763 gr. oder 3,81% Furfurol.
- b) Die gleiche Substanzmenge gab 0,1020 gr. Hydrazon = 0,0778 gr. oder 3,85% Furfurol.

Cellulose aus Tannenholz.

- a) 2,00 gr. Substanz gaben 0,0326 gr. Hydrazon = 0,0420 gr. oder 2,10% Furfurol.
- b) Die gleiche Substanzmenge gab 0,0396 gr. Hydrazon = 0,0396 gr. oder 2,28% Furfurol.

¹⁾ Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 24, S. 1694.

²⁾ Man erhält die Furfurol-Mengen, indem man die Hydrazon-Quantitäten mit 0,516 multiplicirt und 0,0252 addirt.

Im Folgenden sind die im Mittel erhaltenen Furfurol-Mengen und die denselben entsprechenden Pentaglucose-Quantitäten¹⁾ zusammengestellt:

	Furfurol:	Pentaglucose:
Cellulose aus den Samenschalen der Lupine	6,75 %	13,0 %
» » » » » Erbse .	7,79 »	15,0 »
» » Roggenstroh	3,55 »	6,3 »
» » Rothkleepflanzen	3,83 »	6,8 »
» » Tannenholz	2,17 »	3,6 »

Die Zahlen der vorstehenden Tabelle zeigen, dass die Cellulose-Präparate um so mehr Furfurol lieferten, je stärker sie sich beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure färbten.

Da die im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnisse die Vermuthung nahe legten, dass die Färbung der Cellulosen beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure einem Gehalt an Holzgummi oder einer demselben verwandten Substanz zuzuschreiben sei, so liessen wir die Lupinenschalen-Cellulose einige Tage lang unter häufigem Umschütteln mit kalter 5procentiger Natronlauge in Berührung, beseitigten dann das Ungelöste durch Filtration und versetzten das Filtrat mit Salzsäure und Weingeist. Es entstand eine Fällung, welche nach dem Abfiltriren, Waschen mit Weingeist und Trocknen über Schwefelsäure eine weisse, zerreibliche Masse bildete. Als eine Probe derselben mit Phloroglucin und Salzsäure erhitzt wurde, entstand eine kirschrothe Flüssigkeit.

Ein quantitativ durchgeführter Versuch zeigte, dass die Lupinenschalen-Cellulose bei 2 tägiger Behandlung mit 5procentiger Natronlauge 10,5% an Gewicht verlor. Der Rückstand färbte sich beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure zwar viel schwächer, als die ursprüngliche Substanz, gab indessen doch noch sehr deutliche Reaction. Bei nochmaliger Behandlung mit 5procentiger Natronlauge gab derselbe aber wieder Substanz an Letztere ab, ebenso bei einer dritten und vierten Wiederholung dieser Operation; doch wurden die in Lösung gehenden Substanzmengen immer ge-

¹⁾ In Betreff der Berechnung vgl. Ber. d. D. Chem. Gesellschaft Bd. 24. S. 3582.

ringer. Der nach wiederholter Einwirkung der Natronlauge übrig gebliebene Rückstand färbte sich beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure nur noch sehr schwach. Daraus ist zu schliessen, dass der jene Reaction verursachende Bestandtheil der Cellulose-Präparate durch kalte 5procentige Natronlauge extrahirt werden konnte; doch ging offenbar die Auflösung desselben nur sehr langsam von Statten¹⁾.

Um den Beweis dafür zu liefern, dass die aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure und Weingeist gefällte Substanz wirklich Holzgummi (Xylan) einschloss, musste gezeigt werden, dass dieselbe bei der Hydrolyse Xylose liefert. Um ein für die bezüglichen Versuche genügendes Quantum jener Substanz zu erhalten, mussten wir eine relativ grosse Menge Lupinenschalen-Cellulose in Arbeit nehmen. Herr E. Winterstein unterzog sich der grossen Mühe, ein Quantum von ca. 500 gr. solcher Cellulose nach dem früher beschriebenen Verfahren (Behandlung des fein zerriebenen und mittelst Aethers entfetteten Rohmaterials mit 0,5procentiger kalter Kalilauge, Auskochen mit verdünnter Salzsäure, Behandlung mit F. Schulze'schem Reagens u. s. w.) darzustellen. Diese Cellulose wurde sodann mit 5procentiger kalter Natronlauge ungefähr eine Woche lang in Berührung gelassen, der filtrirte Extract mit Salzsäure und Weingeist versetzt, die dabei niederfallende Substanz abfiltrirt, mit Weingeist gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Dann kochten wir dieselbe 4—5 Stunden lang mit 2 $\frac{1}{2}$ procentiger Schwefelsäure, dunsteten die mittelst Baryts entsäuerte Flüssigkeit hierauf im Wasserbade bei gelinder Wärme zum Syrup ein und extrahirten Letzteren mit kochendem Weingeist. Beim

¹⁾ Nach 3 maliger (je 2 tägiger) Behandlung mit kalter 5procentiger Natronlauge lieferte die Lupinenschalen-Cellulose noch 3,28% Furfural = 6,6% Pentaglucose. Da nun diese Cellulose schon bei der ersten Extraction 10,5% an Gewicht verloren hatte, so ergibt sich die Schlussfolgerung, dass dieselbe an die Natronlauge nicht bloss den in Xylose überführbaren Bestandtheil abgab. In Uebereinstimmung damit stehen andere von uns gemachte Beobachtungen, sowie auch die Ergebnisse der Arbeiten W. Hoffmeister's (vgl. Landw. Versuchsstationen, Bd. 39, Heft 6)

Verdunsten über Schwefelsäure lieferte die weingeistige Lösung bald Krystalle. Dieselben wurden zur Entfernung der Mutterlauge auf eine Thonplatte gebracht und sodann aus Weingeist umkrystallisirt. So erhielten wir einen in kleinen glänzenden Prismen krystallisirenden Zucker, welcher die Eigenschaften der Xylose besass. Derselbe schmolz bei 145° ; beim Erhitzen mit dem Phloroglucin-Salzsäure-Reagens lieferte er eine kirschrothe Flüssigkeit. Die Untersuchung im Polarisationsapparat gab folgendes Resultat: Eine wässrige Lösung, welche in 20 cbcm. 2,1216 gr. Substanz (wasserfrei) enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur $11,6^{\circ}$ S.-V. nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +18,9^{\circ}$. Nach Wheeler und Tollens¹⁾ ist für reine Xylose $[\alpha]_D = +18$ bis $+19^{\circ}$.

Diese Versuchsergebnisse beweisen, dass Xylose vorlag. Demnach muss aber die aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure und Weingeist gefällte Substanz, welche beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure diesen Zucker lieferte, für Holzgummi (Xylan) erklärt werden.

Es ist bemerkenswerth, dass diese Substanz durch kochende $2\frac{1}{2}$ procentige Schwefelsäure rasch gelöst wurde, während der Zellwandbestandtheil, aus welchem sie sich bei Einwirkung kalter 5procentiger Natronlauge bildete, nicht nur heißen verdünnten Mineralsäuren, sondern auch dem F. Schulze'schen Reagens²⁾ Widerstand leistete. Dies veranlasste uns, zu untersuchen, wie sich der in Holzgummi überführbare Bestandtheil des Buchenholzes in dieser Hinsicht verhält. Die von E. Winterstein ausgeführten Versuche, über welche an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden soll, zeigten, dass bei 3stündigem Kochen von zerkleinertem Buchenholz mit $1\frac{1}{4}$ procentiger Schwefelsäure nur ein geringer Theil jenes Bestandtheils in Lösung geht und dass auch der Rückstand, welcher bei 14tägiger Be-

¹⁾ Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 22, S. 1046.

²⁾ Es sei hier erwähnt, dass die Lupinenschalen-Cellulose nach nochmaliger 14tägiger Behandlung mit Schulze'schem Reagens noch fast eben so viel Furfurol lieferte, als vorher.

handlung des genannten Materials mit F. Schulze'schem Reagens und darauf folgender Extraction mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit übrig bleibt, noch eine nicht unbeträchtliche Quantität von Holzgummi liefert.

Die pflanzlichen Zellwandungen schliessen also verschiedene Modificationen eines in Xylose überführbaren Kohlenhydrats (eines Xylans) ein. Während z. B. in den Zellwandungen der Weizen- und Roggenkleie ein Xylan sich vorfindet, welches durch heisse verdünnte Mineralsäuren leicht in Lösung gebracht werden kann, enthalten manche Zellwandungen Modificationen des Xylans, welche heissen verdünnten Mineralsäuren oder auch dem F. Schulze'schen Reagens widerstehen. Bei Einwirkung kalter 5procentiger Natronlauge gehen Letztere in Lösung, werden dabei aber in eine Modification verwandelt, welche durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren leicht in Xylose übergeführt werden kann.

Dass im Holz das Holzgummi nicht in derjenigen Form sich vorfindet, in welcher man es bei der Darstellung nach Thomsen's Vorschrift erhält, ist übrigens früher schon von G. Lange¹⁾ hervorgehoben worden.

Das Vorhandensein einer in Xylose überführbaren Substanz in den mit F. Schulze'schem Reagens behandelten Cellulose-Präparaten lässt sich, wie aus unseren Beobachtungen geschlossen werden darf, an der oben beschriebenen Färbung erkennen, welche die Cellulose beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure gibt. Die Art und Weise, in welcher diese Färbung auftritt, lässt erkennen, dass sie durch einen gegen verdünnte Mineralsäuren sehr widerstandsfähigen Körper verursacht wird. Denn die Färbung haftet der ungelösten Substanz an, während die Lösung nur eine schwach rothe, später in Gelb übergehende Farbe annimmt.

Rückblick auf die Resultate.

Die in unseren beiden Abhandlungen mitgetheilten Versuchsergebnisse liefern den Beweis dafür, dass die Zellwandungen der von uns untersuchten pflanzlichen Objecte

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 14, S. 17.

eine complicirte Zusammensetzung besitzen. Neben Zellwandbestandtheilen, welche durch Erhitzen mit stark verdünnten Mineralsäuren leicht in Lösung gebracht werden können und dabei Galactose, Mannose, Arabinose und Xylose liefern, finden sich andere vor, welche nur in Glucosen übergeführt werden können, indem man sie durch starke Säure (z. B. Schwefelsäure, welche mit wenig Wasser verdünnt ist) in Lösung bringt und diese Lösung nach genügendem Wasserzusatz einige Stunden lang kocht. Die ersteren Stoffe bezeichne ich als Hemicellulosen¹⁾, die letzteren als Cellulosen. Eine in Traubenzucker überführbare Cellulose (Dextroso-Cellulose) scheint in den Zellwandungen allgemein verbreitet zu sein; denn alle von uns untersuchten Cellulose-Präparate lieferten bei der Hydrolyse Traubenzucker. Neben dieser Zuckerart aber erhielten wir aus den Cellulosen in manchen Fällen Mannose und Xylose.

Es ist wohl statthaft, diese Zellwandbestandtheile als polymere Anhydride von Glucosen anzusehen. Zur Charakterisirung derselben empfahl es sich selbstverständlich in erster Linie, festzustellen, welche Glucosen aus ihnen entstehen. Im Uebrigen bietet ihre chemische Untersuchung eigenartige Schwierigkeiten dar. Denn erstens ist es fraglich, ob die zur Trennung der Zellwandbestandtheile angewendeten Verfahren in irgend einem Falle einheitliche Producte liefern; zweitens aber muss es als zweifellos bezeichnet werden, dass bei Einwirkung der dabei zur Verwendung kommenden Reagentien die Zellwandbestandtheile schon gewisse Veränderungen erleiden. Extrahirt man z. B. die Hemicellulosen durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien, so werden sie in lösliche Modificationen verwandelt, welche meist wohl den Charakter schwacher Säuren besitzen. Auch die Cellulosen erleiden ohne Zweifel gewisse Aenderungen in den Eigenschaften, wenn man sie behufs der Reindarstellung mit Schulze'schem Reagens oder ähnlichen Mitteln behandelt²⁾.

¹⁾ Vgl. auch Anmerkung 1 auf S. 406.

²⁾ Vgl. die Anmerkung 3 auf S. 407.

Es ist also schwierig, durch makrochemische Untersuchungen über die Beschaffenheit der Zellwandbestandtheile in jeder Richtung Aufschluss zu gewinnen.

Bei dieser Sachlage ist auch die Frage, ob die oben genannten Bestandtheile (die Anhydride der Glucosen) in den Zellwandungen der von uns untersuchten Objecte nur neben einander abgelagert oder ob sie zu Verbindungen vereinigt sind, nicht leicht zu beantworten¹⁾.

Diese Darlegungen lassen aber erkennen, dass unsere Untersuchungen über die in den Zellwandungen enthaltenen Kohlenhydrate keineswegs als erschöpfende anzusehen sind.

¹⁾ Einige Bemerkungen über diese Frage sind in unserer ersten Abhandlung, S. 268 und 269, gemacht worden; ich möchte aber das dort Gesagte keineswegs als entscheidend und demnach die ganze Frage noch als eine offene bezeichnen.
