

## Zur Chemie der pflanzlichen Zellmembranen.

### (III. Abhandlung.)

Von

**E. Schulze.**

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

(Der Redaction zugegangen am 31. December 1893.)

Unter obigem Titel habe ich in dieser Zeitschrift früher schon zwei Abhandlungen veröffentlicht<sup>1)</sup>. In denselben wurden die unter Mitwirkung von E. Steiger, W. Maxwell und E. Winterstein von mir ausgeführten Untersuchungen beschrieben, deren wesentlicher Zweck es war, Aufschluss über die bei Hydrolyse der pflanzlichen Zellwandbestandtheile entstehenden Glucosen zu gewinnen. Von den Hauptresultaten dieser Untersuchungen dürfen vielleicht zwei als bemerkenswerth bezeichnet werden. Erstens fanden wir, dass viele Zellwandungen neben Cellulose gewisse Bestandtheile, die sog. Hemicellulosen, enthalten, welche durch heisse verdünnte Mineralsäuren weit leichter angegriffen werden als die Cellulose und dabei Galactose, Mannose, Arabinose und Xylose liefern. Zweitens zeigte sich, dass alle von uns untersuchten Cellulosepräparate gleich der Baumwolle bei der Hydrolyse Traubenzucker, daneben freilich in einigen Fällen auch Mannose und Xylose, lieferten. Für die aus diesem Befunde sich ergebende Schlussfolgerung, dass wahrscheinlich die Zellwandungen aller höheren Pflanzen eine in Traubenzucker überführbare Cellulose enthalten, ist inzwischen noch eine neue Stütze beigebracht worden, indem

<sup>1)</sup> Band 14, S. 227—273 und Band 16, S. 387—438.

E. Gilson<sup>1)</sup> auch bei der Hydrolyse von zwei aus Kohlpflanzen und aus Rüben dargestellten Cellulosepräparaten Traubenzucker erhielt.

Dass ich jenen beiden Abhandlungen jetzt eine dritte unter dem gleichen Titel folgen lasse, hat einen doppelten Grund. Erstens habe ich die Resultate einiger inzwischen von uns ausgeführten Untersuchungen mitzutheilen, welche hauptsächlich die Hemicellulosen betreffen und sich u. a. auch auf die Frage beziehen, durch welche Merkmale man die genannten Zellwandbestandtheile von den Cellulosen unterscheiden kann. Zweitens aber muss ich auf einige Aeusserungen eingehen, welche sich in der oben schon citirten Abhandlung E. Gilson's finden. Dieser Autor spendet zwar unseren Arbeiten ein Lob, indem er erklärt, dass dieselben viel dazu beigetragen haben, die Frage nach der Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen aufzuhellen; aber er tritt doch in einigen Punkten den von uns gemachten Angaben bezw. unseren Schlussfolgerungen entgegen. Betreffen seine Einwendungen auch nicht das, was ich oben als Hauptinhalt unserer Arbeiten bezeichnet habe, so kann ich dieselben doch um so weniger unbeantwortet lassen, als sie nach meiner Meinung unberechtigt sind.

Bei Ausführung der Versuche, deren Resultate ich im Folgenden mittheile, wurde ich von Herrn Dr. E. Winterstein aufs Beste unterstützt, wofür ich dem Genannten hier meinen Dank ausspreche.

#### **A. Zur Kenntniss der Hemicellulosen.**

Als Objecte für die in den beiden ersten Abhandlungen von mir beschriebenen Untersuchungen über die Hemicellulosen dienten die Samen der gelben Lupine, der Erbse, Wicke, Ackerbohne, Sojabohne, des Kaffees und der Dattel, ferner Cocosnuss- und Palmkernkuchen, sowie Weizen- und Roggenkleie. Sodann untersuchte E. Winterstein<sup>2)</sup> noch die in den Samen der Kapuzinerkresse (*Tropäolum majus*) und der

<sup>1)</sup> E. Gilson: La cristallisation de la cellulose et la composition chimique de la membrane cellulaire végétale. Diese Abhandlung findet sich in der Revue «La cellule», Bd. 9, 2. Heft, S. 397—440.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 17, S. 375.

Pfingstrose (*Päonia officinalis*) neben Amyloid sich vorfindenden Hemicellulosen. Später haben wir auch die Samen der blauen Lupine (*Lupinus angustifolius*) sowie Maiskleie (gewonnen von den Samen von *Zea Mays*) und Sesamkuchen (gewonnen von den Samen von *Sesamum indicum*) auf Hemicellulosen untersucht. Die dabei erhaltenen Resultate theile ich im Folgenden in möglichster Kürze mit.

a) Sesamkuchen. Der Rückstand, welchen die feingepulverten und entfetteten Sesamkuchen bei der Behandlung mit kalter, sehr verdünnter Natronlauge und darauffolgendem Auswaschen mit Wasser hinterliessen, lieferte beim Kochen mit  $2\frac{1}{2}$  proc. Schwefelsäure eine glucosehaltige Flüssigkeit; doch liess sich aus dieser Flüssigkeit, als sie nach den auch früher<sup>1)</sup> von uns verwendeten Verfahren verarbeitet wurde, ein krystallisirtes Zuckerpräparat nicht gewinnen. Ein besseres Resultat erhielten wir, als jener Rückstand noch mehrere Male mit kalter, verdünnter Natronlauge und ausserdem noch mit heissem Weingeist extrahirt worden war; das dabei ungelöst gebliebene lieferte beim Kochen mit  $2\frac{1}{2}$  proc. Schwefelsäure eine Flüssigkeit, aus welcher eine krystallisirte Zuckerart sich abscheiden liess. Dieselbe erwies sich als eine Pentose, und zwar lag wahrscheinlich Arabinose vor. Die Untersuchung im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat, für welche allerdings eine Lösung von geringer Concentration verwendet werden musste, gab folgendes Resultat: Die wässrige Lösung, welche in 10 ccm. 0,232 gr. wasserfreie Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr nach 24 stündigem Stehen  $12.7^\circ$  nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +94,7^\circ$ . Die frisch bereitete Lösung drehte weit stärker; es war also Birotation vorhanden. Das in bekannter Weise dargestellte Osazon zeigte den Schmelzpunkt des Arabinosazons<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. die in dieser Zeitschrift, Bd. 14, S. 234 und 235, sowie Bd. 16, S. 393, von uns gemachten Angaben.

<sup>2)</sup> Wahrscheinlich enthielt die in oben beschriebener Weise dargestellte Flüssigkeit neben Arabinose noch andere Glucosen; anderenfalls wäre die Arabinose wohl leichter zum Krystallisiren zu bringen gewesen. Doch lieferte die Prüfung auf Galactose, Mannose und Traubenzucker negative Resultate.

Der in oben beschriebener Weise bei Extraction der Sesamkuchen mit Aether, verdünnter Natronlauge etc. verbliebene Rückstand lieferte nach dem Verfahren von de Chalmot und Tollens<sup>1)</sup> 6,64% Furfurol; sein Pentosangehalt berechnet sich danach auf 11,25%.

Da dieser Rückstand nach einer von Herrn Dr. Pfister, botanischem Assistent der hiesigen agricultur-chemischen Versuchsstation, auf meine Bitte ausgeführten mikroskopischen Untersuchung neben etwas Kalkoxalat nur Zellhäute einschloss, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die in Pentose überführbare Substanz Zellwandbestandtheil ist.

b) Maiskleie. Die von uns verwendete Maiskleie bestand nur aus Theilen der Samenschalen und war so stickstoffarm, dass es unnöthig erschien, sie zur Entfernung der stickstoffhaltigen Stoffe mit Alkalilauge zu behandeln, wir haben sie nur mit Aether und Alkohol extrahirt, sodann zur Entfernung etwa anhängender Stärkekörner mit Malzextract behandelt und mit Wasser ausgewaschen, dann wurde sie mit 2proc. Schwefelsäure gekocht. Die dabei resultirende Glucose-Lösung lieferte, als sie nach bekannter Methode<sup>2)</sup> weiter verarbeitet wurde, einen leicht krystallisirenden Zucker, welcher als Xylose erkannt wurde. Er gab beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrothe Flüssigkeit. Die Untersuchung im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat lieferte folgendes Resultat: Eine wässrige Lösung, welche in 10 cbcm. 0,555 gr. wasserfreie Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr nach 24stündigem Stehen  $6,9^\circ$  nach rechts (bei  $17^\circ$  C.). Daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = + 21,5^\circ$ .

Das Präparat wurde nun noch einmal aus Weingeist umkrystallisirt. Die Untersuchung im Polarisationsapparat lieferte hierauf folgendes Resultat: Eine wässrige Lösung, welche in 10 cbcm. 0,4785 gr. wasserfreie Substanz enthielt, drehte unter den gleichen Versuchsbedingungen  $5,6^\circ$  nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = + 20,2^\circ$ . Für reine Xylose ist bekanntlich  $[\alpha]_D = + 18-19^\circ$  gefunden worden.

<sup>1)</sup> Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 24, S. 1694.

<sup>2)</sup> Vgl. die Anmerkung auf voriger Seite.

Die Mutterlauge von den Xylose-Krystallisationen enthielt wahrscheinlich eine geringe Menge von Galactose; denn sie gab bei der Oxydation durch Salpetersäure etwas Schleimsäure. Letztere war löslich in verdünnter Natronlauge, wieder fallbar durch Salpetersäure und schmolz im Kapillarröhrchen bei  $214^{\circ}$ .

Nach der Methode von de Chalmot und Tollens gab die zuvor mit den obengenannten Extractionsmitteln behandelte Maiskleie eine sehr beträchtliche Menge von Furfurol, wie aus folgenden Angaben zu ersehen ist:

1. 2,4549 gr. Trockensubstanz gaben 1,1624 gr. Hydrazon = 0,625 gr. oder 25,44% Furfurol.
2. 2,4549 gr. Trockensubstanz gaben 1,1796 gr. Hydrazon = 0,6336 gr. oder 25,80% Furfurol.

Der Pentosan-Gehalt der untersuchten Substanz berechnet sich daraus im Mittel auf 43,37%.

Von der für die vorstehenden Versuche verwendeten Substanz löste sich bei nur einstündigem Kochen mit  $1\frac{1}{4}$  proc. Schwefelsäure weit mehr als die Hälfte auf.

Dass der in Xylose überführbare Bestandtheil der Maiskleie in den Zellwandungen enthalten ist, ergab sich aus einer auf mein Ersuchen von Herrn Dr. Pfister ausgeführten mikroskopischen Untersuchung, nach welcher der bei Behandlung der genannten Kleie mit Aether, Malzextract, kalter sehr verdünnter Natronlauge und Wasser verbliebene Rückstand nur aus Zellhäuten bestand.

c) Samen der blauen Lupine. Es ist früher von uns nachgewiesen worden, dass die Samen der gelben Lupine Hemicellulosen enthalten, welche bei der Hydrolyse Galactose und eine Pentose (höchstwahrscheinlich Arabinose) liefern<sup>1)</sup>. Dass die in den Samen der blauen Lupine enthaltenen Hemicellulosen die gleichen Zuckerarten liefern würden, liess sich von vornherein erwarten und dieser Erwartung entsprach auch der Befund. Dass wir die Samen dieser letzteren Lupinenvarietät noch in den Kreis unserer

<sup>1)</sup> Vgl. die beiden ersten Abhandlungen über die Chemie der Zellmembranen.

Untersuchungen gezogen haben, hat seinen Grund in einer schon vor längerer Zeit von M. Siewert<sup>1)</sup> gemachten Angabe, aus welcher man schliessen durfte, dass die genannten Samen weit reicher an Hemicellulosen sind, als diejenigen der gelben Lupine; die ersten schienen daher ein besonders günstiges Object für die Ermittlung der den Hemicellulosen zukommenden Eigenschaften zu sein. Ehe wir die für letzteren Zweck von uns gemachten Versuche beschreiben, seien die Ergebnisse mitgetheilt, welche wir bei Untersuchung der aus den bezüglichen Hemicellulosen entstehenden Zuckerarten erhielten.

Wir verarbeiteten die von den Schalen befreiten Samen genau in der gleichen Weise wie es früher für die Samen der gelben Lupine von uns beschrieben worden ist.<sup>2)</sup> Die dabei resultirende Glucose-Lösung war leicht zur Krystallisation zu bringen. Das so erhaltene Product wurde durch Umkrystallisiren gereinigt. Die bei Untersuchung von zwei Krystallfractionen erhaltenen Resultate bewiesen, dass Galactose vorlag. Die Prüfung im Polarisationsapparat lieferte folgende Ergebnisse:

- I. Fraction. Eine wässrige Lösung, welche in 10 ccm. 0,8900 gr. wasserfreie Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr nach 24 stündigem Stehen  $40,6^\circ$  S.-V. nach rechts (bei  $17^\circ$  C.). Daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +78,9^\circ$ .
- II. Fraction. Eine wässrige Lösung, welche in 10 ccm. 0,484 gr. wasserfreie Substanz enthielt, drehte unter den gleichen Versuchsbedingungen  $27,3^\circ$  S.-V. nach rechts, daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +79,7^\circ$ .

Dieses Drehungsvermögen liegt demjenigen der Galactose<sup>3)</sup> sehr nahe.

Bei der Oxydation durch Salpetersäure lieferte der Zucker eine sehr grosse Quantität von Schleimsäure, 1,374 gr. gaben 0,959 gr. = 70% Schleimsäure. Bekanntlich liefert reine Galactose bei der Oxydation ungefähr 75% Schleim-

<sup>1)</sup> Zeitschr. des landwirthsch. Vereins der Provinz Sachsen, 1868, S. 316, 1869, S. 75.

<sup>2)</sup> Vgl. diese Zeitschrift, Bd. 16, S. 393.

<sup>3)</sup> Meissl (J. prakt. Chem., Bd. 22, S. 99) fand für eine 5proc. Lösung  $[\alpha]_D = +80,45^\circ$  bei  $17\frac{1}{2}^\circ$  C.

säure. Der von uns erhaltene Zucker war also zweifellos Galactose.

Dass die Zellfaser der blauen Lupine auch ein Pentosan enthält, ist aus dem Resultat einer nach dem Verfahren von de Chalmot und Tollens ausgeführten Furfurolbestimmung (vergl. w. u.) zu schliessen. Demgemäss schloss das bei Hydrolyse der Hemicellulosen erhaltene Glucosegemenge eine Pentose ein: als ich jenes Gemenge mit wenig heissem Weingeist behandelte und die dabei resultirende Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten liess, erhielt ich ein krystallisirtes Zuckerpräparat, welches mit Phloroglucin und Salzsäure die Reaction der Pentosen gab, aber begreiflicher Weise auch Galactose enthielt. Ohne Zweifel entstand bei der Hydrolyse der Hemicellulosen die Galactose in weit grösserer Quantität als die Pentose; ich habe die letztere daher auch nicht rein darstellen können, während es keine Schwierigkeit hatte, die Galactose durch Umkrystallisiren von der Pentose zu befreien.

Dass die Substanzen, welche im vorliegenden Falle bei der Hydrolyse Galactose und eine Pentose lieferten, Zellwandbestandtheile sind, ist nach einer von Herrn Dr. Pfister auf mein Ersuchen ausgeführten mikroskopischen Untersuchung zweifellos. Der bei Behandlung der entschälten und zerkleinerten Lupinen-Samen mit Aether und verdünnter Natronlauge verbleibende Rückstand, welcher beim Kochen mit Säure jene Glucosen liefert, besteht nach der mikroskopischen Untersuchung aus Zellhäuten und etwas Proteïnsubstanz. Es liess sich ferner unter dem Mikroskop nachweisen, dass die aus diesem Rückstand durch heisse verdünnte Schwefelsäure in Lösung zu bringende Substanz hauptsächlich oder vielleicht sogar ausschliesslich die Verdickungsschichten der Zellwandungen der Cotyledonen bildet.

Im Verein mit den schon länger bekannten Thatsachen geben die im Vorigen gemachten Mittheilungen einen Beweis für die grosse Verbreitung der Hemicellulosen, d. h. also der durch heisse verdünnte Mineralsäuren unter Glucosebildung leicht in Lösung zu bringenden Zellwandbestandtheile, in den

Pflanzensamen. Wir haben bis jetzt überhaupt keinen Samen gefunden, welcher nicht entweder in den Cotyledonen, bezw. im Endosperm oder in den Samenschalen Hemicellulosen enthält. Es ist bemerkenswerth, dass die letzteren fast in jedem Falle bei der Hydrolyse ein Gemenge mehrerer Glucosen lieferten. Meistens fanden sich in diesen Glucosegemengen auch Pentosen vor, worin ein neuer Beweis für die schon in den Arbeiten von Tollens und seiner Schüler hervorgetretene grosse Verbreitung der Pentosane in den Pflanzen liegt. Aber auch Galactane, d. h. in Galactose überführbare Substanzen, fanden wir unter den Hemicellulosen in grosser Verbreitung vor; von allen durch uns untersuchten Objecten waren es nur drei, in denen Galactane völlig fehlten, nämlich die Sesamkuchen, sowie die Weizen- und Roggenkleie, während dagegen solche Substanzen nachgewiesen werden könnten in allen von uns untersuchten Leguminosensamen, in Dattelkernen, in Palmkern- und Cocosnusskuchen, in Maiskleie, in Kaffeebohnen und in den Samen von *Tropaeolum majus* und von *Päonia officinalis*<sup>1)</sup>.

Die grosse Verbreitung der Mannane, d. h. der in Mannose überführbaren Kohlenhydrate, in den pflanzlichen Zellwandungen ist bekanntlich durch R. Reiss bewiesen worden. Der Genannte fand in einer grossen Anzahl von Samen «Reservecellulose» vor, welche bei der Hydrolyse Mannose (Seminose) lieferte. Man muss wohl diese in Mannose überführbaren Zellwandbestandtheile theilweise zu den Hemicellulosen rechnen; denn wir fanden dieselben bei einigen Objecten, z. B. bei den Steinnüssen und Palmkernkuchen, leicht angreifbar durch heisse, stark verdünnte Mineralsäure<sup>2)</sup>; andererseits enthalten z. B. die Kaffeebohnen ein Mannan, welches der Wirkung starkverdünnter Mineralsäuren grossen Widerstand entgegensetzt und sich daher noch in dem Rück-

<sup>1)</sup> Allerdings ist das charakteristische Umwandlungsproduct, die Galactose, nicht in allen Fällen von uns isolirt worden. Bei einer Anzahl von Objecten haben wir auf das Vorhandensein derselben nur aus dem Entstehen von Schleimsäure geschlossen.

<sup>2)</sup> Vgl. die in dieser Zeitschrift, Bd. 16, S. 406, sowie Bd. 14, S. 261 und 262 von uns gemachten Angaben.



stand vorfindet, welcher bei längerem Kochen der fein zerriebenen und vorher noch mit Aether; Alkohol und kalter verdünnter Natronlauge extrahirten Kaffeebohnen übrig bleibt; diese Substanz muss man daher wohl nach der von mir vorgeschlagenen Eintheilung der Zellwandbestandtheile zu den Cellulosen rechnen<sup>1)</sup>. Uebrigens ist allem Anschein nach auch das in den Steinnüssen enthaltene Mannan gegen heisse verdünnte Mineralsäuren doch bedeutend widerstandsfähiger, als es z. B. die Hemicellulosen der Leguminosensamen, sowie der Weizen-, Roggen- und Maiskleie sind.

Haben wir nun auch in einer beträchtlichen Anzahl von Fällen die bei Hydrolyse der Hemicellulosen entstehenden Glucosen identificirt, so können wir doch andererseits nicht behaupten, die chemische Beschaffenheit der genannten Zellwandbestandtheile völlig aufgeklärt zu haben. Der Lösung dieser Aufgaben stehen eigenartige Schwierigkeiten entgegen, wie ich schon in meiner zweiten Abhandlung hervorgehoben habe. Diese Schwierigkeiten beruhen u. A. darin, dass die Hemicellulosen Veränderungen erleiden, wenn man sie zur Trennung von den Cellulosen mittelst Säuren oder Alkalien aus den Zellfasern extrahirt; um über ihre ursprüngliche Beschaffenheit Aufschluss zu erhalten, muss man daher direct mit den Zellfasern experimentiren; die Deutung der dabei gemachten Beobachtungen ist aber dadurch erschwert, dass die Hemicellulosen in den Zellfasern mit anderen Substanzen gemengt sind.

Die Wahrnehmung, dass man aus den entschälten Samen der blauen Lupine ein an Hemicellulosen sehr reiches Zellfaser-Präparat darstellen kann, veranlasste uns, mit diesem Material noch einige Versuche anzustellen. Die Darstellung des bezüglichen Präparates geschah in folgender Weise: Die von den Schalen befreiten und fein zerriebenen Samen wurden mittelst Aethers entfettet und sodann zur Entfernung des grössten Theils der Eiweissstoffe mit höchst verdünnter kalter Natronlauge<sup>2)</sup> behandelt. Den dabei verbliebenen Rückstand

<sup>1)</sup> Vgl. jedoch auch den III. Abschnitt dieser Abhandlung.

<sup>2)</sup> Wir vertheilten das Samenpulver in Wasser und fügten dann unter beständigem Umrühren Natronlauge zu, bis die Flüssigkeit dauernd alkalisch blieb. Die Alkalinität dieser Flüssigkeit war eine höchst geringe.

erwärmten wir, nachdem er zuvor mit Wasser vollständig ausgewaschen worden war, mit Weingeist; dann wurde er aufs Filter gebracht, getrocknet und nun noch einmal mit Hilfe der Dreefs'schen Reibe so fein wie möglich zerrieben. Dann behandelten wir ihn einige Tage lang mit kalter 0,25 proc. Natronlauge und wuschen wieder mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction aus. Hierauf wurde der Rückstand unter absoluten Alkohol gebracht und unter demselben einige Tage belassen. Dann brachten wir ihn wieder aufs Filter, wuschen ihn mit Aether aus und trockneten ihn über concentrirter Schwefelsäure.

Das in dieser Weise erhaltene Präparat bildete eine weisse, leicht zerreibliche, im Aussehen fast dem Stärkemehl gleichende, in Flüssigkeiten sehr stark aufquellende Masse. Die Zusammensetzung desselben war folgende<sup>1)</sup>:

Proteinstoffe ( $N \times 6,25$ ) . . . . .	7,25 % <sup>2)</sup> .
Stickstofffreie organische Substanzen	89,85 »
Asche . . . . .	2,90 »
	100,— %.

<sup>1)</sup> Analytische Belege:

I. Stickstoffbestimmung:

a) 0,8858 gr. Substanz (wasserfrei in Rechnung gestellt) gaben nach der Kjeldahl'schen Methode 0,010364 gr. = 1,17 % N.

b) 0,8858 gr. Substanz (wasserfrei) gaben 0,10098 gr. = 1,14 % N.

II. Aschenbestimmung:

1,173 gr. Substanz (wasserfrei) gaben 0,034 gr. Asche.

<sup>2)</sup> Wie man sieht, war der Gehalt des Präparates an stickstoffhaltigen Substanzen noch ein relativ grosser, wenn derselbe freilich auch nur einen kleinen Bruchtheil von der ursprünglich vorhanden gewesenen grossen Protein-Quantität bildet. Man kann ihn verringern, wenn man bei der Extraction etwas stärkere Natronlauge, z. B. Lauge von 1—2 % Gehalt, anwendet. Wir extrahirten mit weit schwächerer Lauge, um sicher zu sein, dass nicht von den stickstofffreien Substanzen der Zellfaser viel gelöst wurde. Dass unser Präparat noch Eiweissstoffe enthielt, geht daraus hervor, dass bei der Behandlung mit Verdauungsflüssigkeit ungefähr  $\frac{3}{4}$  der vorhandenen Stickstoffmenge in Lösung gingen. Völlig stickstofffrei haben wir solche Präparate auch bei Behandlung mit stärkerer Lauge niemals erhalten können.

Wie ausserordentlich gering der Cellulosegehalt dieses Präparats war, ergab sich aus den nach den Verfahren von W. Hoffmeister<sup>1)</sup>, Lifschütz<sup>2)</sup> und Hoppe-Seyler<sup>3)</sup> ausgeführten Versuchen, über deren Details Folgendes mitzutheilen ist:

1. Wir behandelten eine abgewogene Substanzmenge mit dem von Hoffmeister zur Cellulosebestimmung verwendeten Gemisch von 10proc. Salzsäure und Kaliumchlorat. Der dabei verbliebene Rückstand wurde nach Hoffmeister's Vorschrift zuerst mit Wasser ausgewaschen, dann mit heisser verdünnter Ammoniakflüssigkeit behandelt, schliesslich getrocknet und gewogen; 100 Th. des Präparats (wasserfrei in Rechnung gestellt) gaben bei dieser Behandlung 4,4 Th. Rückstand<sup>4)</sup>.

2. Wir behandelten eine abgewogene Substanzmenge 40 Stunden lang bei Zimmertemperatur mit der zehnfachen Quantität des von Lifschütz zur Isolirung der Cellulose verwendeten Gemenges von Schwefelsäure und Salpetersäure. Der dabei verbliebene Rückstand wurde mit Wasser ausgewaschen, mit einer verdünnten Sodalösung gekocht, dann wieder ausgewaschen, getrocknet und gewogen. 100 Th. des Präparats (wasserfrei in Rechnung gestellt) gaben dabei 3,9 Th. Rückstand<sup>5)</sup>.

Eine abgewogene Substanzmenge wurde mit der drei- bis vierfachen Menge Aetzkali und wenig Wasser eine Stunde lang im Oelbade auf 180° erhitzt, das Reactionsproduct sodann in vorgeschriebener Weise behandelt. 100 Th. des Präparats gaben dabei 3,3% Rückstand<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Landwirthsch. Jahrbücher, Bd. 17, S. 239,

<sup>2)</sup> Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 24, S. 1186.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 13, S. 84; vgl. in Betreff dieser Methode auch die Arbeit von G. Lange, diese Zeitschr., Bd. 14, S. 283.

<sup>4)</sup> Analytische Belege:

a) 2,860 gr. Substanz (wasserfrei) gaben 0,1408 gr. = 4,92% Rückstand.

b) 0,2863 gr. Substanz (wasserfrei) gaben 0,1100 gr. = 3,88% Rückstand.

<sup>5)</sup> Analytische Belege: 4,429 gr. Substanz (wasserfrei) gaben 0,172 gr. Rückstand.

<sup>6)</sup> Analytische Belege: 4,429 gr. Substanz (wasserfrei), mit 15 gr. Aetzkali und 15 ccm. Wasser eine Stunde lang auf 180° erhitzt, gaben 0,1472 gr. Rückstand.

Zieht man aus diesen Zahlen das Mittel, so findet man, dass unser Präparat nur 3,9% Cellulose enthielt. Die Summe der für Cellulose, Proteinstoffe und Asche gefundenen Zahlen beträgt 14,0%; auf andere organische Substanzen fielen also 86%. Es ist anzunehmen, dass diese anderen Substanzen, wenn nicht ganz ausschliesslich, so doch wenigstens der Hauptsache nach Hemicellulosen waren. Dieser Annahme entspricht auch die Gewichtsabnahme, welche unser Präparat beim Kochen mit 1¼ proc. Schwefelsäure erlitt; bei nur einstündiger Kochdauer betrug diese Gewichtsabnahme 85,2%, bei zweistündiger Kochdauer 87%<sup>1)</sup>. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass beim Kochen mit der Säure auch etwas stickstoffhaltige Substanz sowie der grösste Theil der Aschenbestandtheile aufgelöst worden war<sup>2)</sup>; subtrahirt man die bezüglichen Beträge von den im Ganzen in Lösung gegangenen Substanzmengen, so ergibt sich, dass die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gelöste stickstofffreie Substanz je nach der Dauer des Erhitzens 80,1% oder 81,9% von der Trockensubstanz des Zellfaserpräparates betrug.

Wir suchten nun festzustellen, in wie weit die in Lösung gegangene stickstofffreie Substanz sich in der beim Kochen mit Säure gebildeten Glucosemenge wiederfand. In zwei Parallel-

<sup>1)</sup> Analytische Belege: 1 gr. des Zellfaser-Präparats (= 8858 gr. wasserfrei) lieferte beim Kochen mit 200 chem. 1¼ proc. Schwefelsäure.

A) bei einstündigem Kochen	(a) 0,1300 gr Rückstand	} im Mittel 0,1310 gr.
	(b) 0,1320 »	
B) » zweistündigem »	(a) 0,1154 »	} im Mittel 0,1152 gr.
	(b) 0,1150 »	

<sup>2)</sup> Den Beweis dafür liefern folgende Angaben: a) Die Stickstoffmenge, welche in dem bei 1 stündigem Kochen des Zellfaserpräparats mit 1¼ proc. Schwefelsäure verbliebenen Rückstand sich noch vorfand, betrug im Mittel aus zwei Bestimmungen 0,79%, bezogen auf die Trockensubstanz des Zellfaserpräparats, = 4,94% Proteinsubstanz. Da das Präparat ursprünglich 1,16% Stickstoff = 7,25% Proteinsubstanz enthalten hatte, so waren demnach durch die Säure 2,23% Proteïn aufgelöst werden. b) Der beim Kochen von 2,053 gr. des Zellfaserpräparats mit Schwefelsäure verbliebene Rückstand enthielt noch 0,002 gr. = 0,10% Asche. Da das Präparat ursprünglich 2,90% Asche enthalten hatte, so waren durch die Säure 2,80% Asche aufgelöst worden.

versuchen wurde die bei einstündigem Kochen von 1,0 gr. des Zellfaserpräparats (= 0,8858 gr. wasserfrei) mit 200 ccm. 1 $\frac{1}{4}$  proc. Schwefelsäure entstandene Flüssigkeit nach der Filtration durch Eindunsten so weit concentrirt, dass ihr Säuregehalt 2 $\frac{1}{2}$  % betrug, sodann zur Vollendung der Verzuckerung 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht und schliesslich auf 100 ccm. gebracht. 20 ccm. dieser Flüssigkeit gaben nach Allihn's Methode:

Versuch a) 0,2530 gr. Cu,

» b) 0,2542 » »

Mittel 0,2536 gr. Cu.

Dieser Kupferquantität entsprechen 0,1312 gr. Dextrose. Da aber die zur Untersuchung gelangte Flüssigkeit nicht Dextrose, sondern ein Glucosegemenge enthielt, in welchem Galactose stark prävalirte, so wird man ein der Wahrheit sich am meisten näherndes Resultat erhalten, wenn man den in der Flüssigkeit vorgefundenen Zucker als Galactose in Rechnung stellt. Den obigen 0,2536 gr. Cu entsprechen aber 0,1373 gr. Galactose<sup>1)</sup>. Legt man diese Zahl der Berechnung zu Grunde, so findet man, dass in der ganzen Flüssigkeit 0,6865 gr. Glucose enthalten waren. Diese Quantität beträgt 77,5% der Trockensubstanz des Zellfaserpräparats oder 96,8% der aus letzterem Präparat beim Kochen mit der verdünnten Schwefelsäure in Lösung gebrachten stickstofffreien Substanz<sup>2)</sup>.

Die Glucosemenge hätte eigentlich nicht kleiner, sondern grösser sein müssen, als die Quantität der gelösten stickstofffreien Substanz; denn die Umwandlung der letzteren in Glucose ist ja mit Wasseraufnahme verbunden<sup>3)</sup>. Es ist nun aber

<sup>1)</sup> Nach der von E. Steiger (Zeitschr. f. analytische Chemie, Bd. 28, S. 444) ausgearbeiteten Tabelle.

<sup>2)</sup> Berechnet man dagegen den Glucose-Gehalt der Flüssigkeit nach der Dextrose-Tabelle, so findet man, dass die Glucose 92,4% von der in Lösung gegangenen stickstofffreien Substanz ausmacht. Letztere Zahl ist aus dem oben angegebenen Grunde vermuthlich zu niedrig, während die unter Zugrundelegung der Galactosetabelle berechnete Zahl vielleicht etwas zu hoch ist.

<sup>3)</sup> Es sei daran erinnert, dass aus 100 Th. eines nach der Formel  $C_6H_{10}O_5$  zusammengesetzten Kohlenhydrats 111 Th. Glucose, aus 100 Th. eines Kohlenhydrats von der Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$  105,3 Th. Glucose entstehen können.

darauf aufmerksam zu machen, dass man beim Kochen eines unlöslichen Kohlenhydrats mit verdünnter Schwefelsäure fast niemals die der Theorie entsprechende Glucosemenge vollständig erhalten hat<sup>1)</sup> und der Grund dafür ist durch neuere Untersuchungen ans Licht gebracht worden; man weiss jetzt, dass bei längerem Erhitzen eines invertirbaren Kohlenhydrats mit Säure nicht nur ein Theil der entstandenen Glucose zerstört werden, sondern auch die Inversion von einem in seiner Wirkung entgegengesetzten Vorgang, der sog. Reversion, begleitet sein kann. Die Differenz, welche sich im vorliegenden Falle zwischen der wirklich erhaltenen und der theoretisch möglichen Glucosequantität findet, ist nicht so gross, dass sie nicht auf diese Verlustquelle zurückgeführt werden könnte und es steht demnach das von uns erhaltene Resultat auch nicht im Widerspruch mit der Annahme, dass die Hemicellulosen Anhydride von Glucosen sind.

Dass in den bei der Hydrolyse der Hemicellulosen erhaltenen Glucosegemenge die Galactose stark prävalirte, liess sich in folgender Weise nachweisen: Eine abgewogene Quantität des Zellfaserpräparats wurde eine Stunde lang mit 1 $\frac{1}{4}$  proc. Schwefelsäure gekocht, die Lösung sodann mittelst Baryhydrats von der Schwefelsäure befreit und im Wasserbade zum Syrup eingedunstet; diesen Syrup erhitzen wir unter Befolgung der von Tolleus und seinen Mitarbeitern gegebenen Vorschriften mit Salpetersäure und bestimmten die dabei entstandene Schleimsäurequantität. Unter der Annahme, dass 100 Th. Galactose 75 Th. Schleimsäure liefern, kann man aus der Schleimsäurequantität die Menge der vorhanden gewesenenen Galactose berechnen. Die Letztere betrug nach dieser Rechnung 48,23% der Trockensubstanz des Zellfaserpräparats<sup>2)</sup>. Da nun dieses Präparat bei der Hydrolyse

<sup>1)</sup> Dies gilt nach Allihn auch für das Stärkemehl, wenn auch bei diesem die Differenz relativ gering ist. M. vgl. in dieser Frage auch E. Winterstein's Abhandlung «Ueber die Inversion einiger Kohlenhydrate», Landw. Versuchsstationen, Bd. 41, S. 375.

<sup>2)</sup> Analytische Belege: a) 4,429 gr. des Zellfaserpräparats wasserfrei in Rechnung gestellt) gaben 1,670 gr. Schleimsäure (dieselbe

ungefähr 77% Glucose lieferte, so berechnet sich, dass 62 bis 63% dieser Glucose Galactose waren. Wahrscheinlich ist die Galactosemenge in Wirklichkeit noch etwas grösser gewesen; denn die Galactose liefert meistens etwas weniger als 75% Schleimsäure, wenn sie nicht als reines Präparat, sondern im Gemenge mit anderen Substanzen durch Salpetersäure oxydirt wird.

Dass die neben der Galactose bei Hydrolyse der Hemicellulose entstandene Pentose der Quantität nach gegenüber der ersteren stark zurückstand, ist aus einer Furfurolbestimmung zu schliessen, für welche das Zellfaserpräparat als Object diente. Aus dieser Bestimmung berechnet sich für das genannte Präparat ein Gehalt von 7,02% Pentosan = 8,0% Pentose<sup>1)</sup>. Die Letztere kann demnach nicht viel mehr als 10% des aus den Hemicellulosen entstandenen Glucosegemenges ausgemacht haben.

Es ist daher auch möglich, dass dieses Glucosegemenge neben Galactose und einer Pentose noch eine andere Zuckerart einschloss. Doch lieferte die Prüfung sowohl auf Traubenzucker wie auf Mannose ein negatives Resultat.

Aus den im Vorigen gemachten Mittheilungen ist zu schliessen, dass die in den Cotyledonen der blauen Lupine enthaltene Hemicellulose ein Galactan und ein Pentosan einschloss, von denen das letztere jedoch in weit geringerer Menge sich vorfand als das erstere. Was ihr Verhalten betrifft, so stimmte dasselbe mit demjenigen der in den Cotyledonen der gelben Lupine enthaltenen Hemicellulose überein. Sie löste sich rasch in heisser, stark verdünnter Schwefelsäure, langsam schon in 10 proc. Salzsäure; durch kalte 5 proc. Natronlauge wurde sie langsam angegriffen,

gab beim Verbrennen nur eine Spur von Asche). b) 4,429 gr. des Zellfaserpräparats (wasserfrei) gaben 1,534 gr. Schleimsäure. Im Mittel wurden also 1,602 gr. Schleimsäure = 2,136 gr. Galactose erhalten.

<sup>1)</sup> Analytische Belege: a) 1,7716 gr. des Zellfaserpräparats (wasserfrei) gaben 0,1900 gr. Hydrazon. b) 1,7716 gr. des Zellfaserpräparats (wasserfrei) gaben 0,1950 gr. Hydrazon. Daraus berechnet sich ein durchschnittlicher Gehalt von 7,02% Pentosan.

löste sich darin aber beim Kochen ziemlich schnell auf. Bei der Behandlung mit Diastase lieferte sie keinen Zucker. Dass sie den zur Isolirung der Cellulose von Hoffmeister, Lifschütz und Hoppe-Seyler verwendeten Agentien nicht zu widerstehen vermochte, ist aus den oben von uns mitgetheilten Versuchsergebnissen zu ersehen. Das Gleiche gilt auch für die Hemicellulose, welche in den Cotyledonen von *Lupinus luteus* sich findet.

Die in den Lupinensamen enthaltenen Hemicellulosen sind ausgezeichnet durch geringe Widerstandsfähigkeit gegen Säuren sowohl wie gegen Oxydationsmittel; sie unterscheiden sich im Verhalten gegen diese Agentien nur wenig vom Stärkemehl. Doch stehen die in der Weizen-, Roggen- und Maiskleie enthaltenen Hemicellulosen in dieser Hinsicht der ersteren nur wenig nach. Andere Hemicellulosen dagegen, z. B. diejenige der Palmkernkuchen, wurden in den von uns ausgeführten Versuchen durch die bei der Hoffmeister'schen Cellulosebestimmung verwendeten Agentien nur partiell zerstört, wie daraus hervorgeht, dass der aus diesem Object nach Hoffmeister's Verfahren erhaltene Celluloserückstand an kochende 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> proc. Schwefelsäure noch beträchtliche Substanzmengen abgab<sup>1)</sup>. Man kann demnach nicht behaupten, dass alle Zellwandbestandtheile, welche wegen ihrer Leichtlöslichkeit in heissen, verdünnten Mineralsäuren zu den Hemicellulosen gerechnet werden können, bei Behandlung der Zellfasern mit den oben genannten Agentien vollständig entfernt werden.

### B. Ueber die Mannoso-Cellulose.

In meiner zweiten Abhandlung habe ich mitgetheilt, dass die aus Kaffeebohnen, Sesamkuchen und Cocosnusskuchen dargestellten Cellulosepräparate bei der Hydrolyse neben Traubenzucker Mannose lieferten. Den in die letztere Zuckerart überführbaren Bestandtheil dieser Präparate, dessen Isolirung von mir nicht versucht wurde, habe ich zur Unter-

<sup>1)</sup> Die bezüglichen Versuche habe ich in einer Abhandlung beschrieben, welche unter dem Titel «Zur Kenntniss der in den pflanzlichen Zellwandungen enthaltenen Kohlenhydrate» in den Landwirthsch. Jahrbüchern, 1894, Heft 1, sich findet.



scheidung von der Dextroso-Cellulose Mannoso-Cellulose genannt<sup>1)</sup>. Eine Isolirung dieses Bestandtheiles lässt sich nun nach Gilson's<sup>2)</sup> Angaben in folgender Weise erreichen: Man löst die aus Kaffeebohnen dargestellte Cellulose in Kupferoxydammoniak und leitet in die Lösung eine Zeit lang Kohlensäure ein. Was sich dabei abscheidet, ist gewöhnliche Cellulose; das in Mannose überführbare Kohlenhydrat bleibt in Lösung<sup>3)</sup>. Es lässt sich daraus gewinnen, indem man die Lösung im Wasserbade eindunstet und den dabei verbleibenden Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt; letztere löst das Kupfer auf, während das genannte Kohlenhydrat als weisse Masse zurückbleibt; das so gewonnene Product liefert nach Gilson's Versuchen bei der Hydrolyse nur Mannose. Mit Chlorzinkjod gibt es aber keine Blaufärbung; Gilson will es daher nicht Mannoso-Cellulose, sondern Paramannan nennen.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse sagt Gilson auf Seite 434 seiner Abhandlung: «La mannosocellulose de E. Schulze est un mélange de cellulose et d'un autre hydrate de carbone, le paramannane». Gegen diese Behauptung muss ich protestiren. Offenbar nimmt Gilson an, dass von mir die aus Kaffeebohnen u. s. w. dargestellten Cellulose-Präparate, welche nach meinen Untersuchungen bei der Hydrolyse neben Traubenzucker Mannose liefern, als Mannoso-Cellulose bezeichnet worden seien. Diese Annahme ist aber eine irrige; ich habe jenen Namen, wie oben schon erwähnt wurde, nur für einen von mir nicht isolirten Bestandtheil jener Cellulose-Präparate gebraucht. Der Beweis dafür wird durch verschiedene Stellen meiner Abhandlung

<sup>1)</sup> Es ist hier daran zu erinnern, dass die Existenz eines in Mannose (Seminose) überführbaren Zellwandbestandtheils in den Kaffeebohnen schon früher durch R. Reiss (Landwirthsch. Jahrbücher, Bd. 18. S. 716) nachgewiesen wurde und dass der Genannte diesen Bestandtheil zur Reservecellulose rechnet.

<sup>2)</sup> M. vgl. die citirte Abhandlung, S. 430 ff.

<sup>3)</sup> Doch gelingt, wie Gilson angibt, die völlige Trennung der beiden Substanzen nur dann, wenn das Einleiten von Kohlensäure nicht zu lange und nicht zu kurze Zeit gedauert hat. In ersterem Falle wird auch das in Mannose überführbare Kohlenhydrat gefällt; dagegen bleibt ihm Cellulose beigemischt, wenn man nicht genug Kohlensäure eingeleitet hat.

gegeben. So heisst es z. B. in meiner zweiten Abhandlung «Zur Chemie der pflanzlichen Zellmembranen» auf Seite 428: «Mit dem Namen Mannoso-Cellulose bezeichne ich die in den Kaffeebohnen sowie in den Cocos und Sesamkuchen enthaltene celluloseähnliche Substanz, welche bei der Hydrolyse Mannose liefert,» — während ich doch, wenn Gilson's Auffassung die richtige wäre, die Mannoso-Cellulose als einen Körper hätte definiren müssen, welcher bei der Hydrolyse Mannose und Traubenzucker liefert. In derselben Abhandlung sage ich in dem Rückblick auf die Resultate auf Seite 437 Folgendes: «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». Diesen mit Gilson's Schlussfolgerung vollkommen übereinstimmenden Satz hätte ich nicht aussprechen können, wenn ich, wie Gilson annimmt, unter der Bezeichnung Mannoso-Cellulose einen bei der Hydrolyse zugleich Traubenzucker und Mannose gebenden Zellwandbestandtheil verstanden hätte; ich hätte dann doch sagen müssen, dass in den Zellwandungen der Kaffeebohnen, sowie der Sesamsamen und Cocosnüsse die Dextrosocellulose durch Mannoso-Cellulose ersetzt sei und dass demnach die erstere keine allgemeine Verbreitung habe. Ferner habe ich in der gleichen Abhandlung<sup>1)</sup> schon die Beweise dafür gebracht, dass die aus Kaffeebohnen dargestellten Cellulose-Präparate nicht als einheitliche Substanzen betrachtet werden können; denn ein solches Präparat lieferte bei der Hydrolyse einen Glucose-Syrup, welcher stark rechts drehend war, ein anderes dagegen einen nur sehr schwach nach rechts drehenden Glucose-Syrup. Man wird aber doch nicht annehmen wollen, dass ich für Substanzen, welche nach meinen eigenen Untersuchungen Gemenge sind, einen neuen Namen vorschlage.

Da mir die Mannoso-Cellulose nicht als isolirte Substanz, sondern nur im Gemenge mit Dextroso-Cellulose vorlag, so war es mir selbstverständlich unmöglich, ihre Eigenschaften

<sup>1)</sup> Vgl. S. 425 und 426.

vollständig kennen zu lernen<sup>1)</sup>); doch konnte ich aus dem Verhalten der Cellulose-Präparate, in denen jene Substanz enthalten war, den Schluss ziehen, dass dieselbe durch heisse stark verdünnte Mineralsäuren nur langsam angegriffen wird, dass sie dem F, Schulze'schen Reagens widersteht und dass sie sich in Kupferoxydammoniak sowie in einem Gemisch von Chlorzink und concentrirter Salzsäure auflöst. Im Hinblick auf dieses Verhalten, durfte ich die genannte Substanz wohl für einen celluloseähnlichen Körper erklären. Sollte man aber der Ansicht sein, dass die von mir erwähnten Thatsachen dazu noch nicht das volle Recht geben, so wird man doch im Hinblick auf die im Folgenden von mir mitgetheilten Versuchsergebnisse zugeben müssen, dass die Substanz, von welcher hier die Rede ist, der gewöhnlichen Cellulose sehr nahe verwandt ist, und dass man daher für dieselbe auch einen Namen wählen darf, durch welchen dieser Verwandtschaft Ausdruck gegeben wird.

Zunächst ist darauf aufmerksam zu machen, dass die von Gilson als Paramannan bezeichnete Substanz wahrscheinlich mit der Mannoso-Cellulose nicht identisch, sondern vielmehr ein Hydrat der letzteren ist. Denn Gilson fand für das über Schwefelsäure oder bei 105° getrocknete Paramannan eine Elementarzusammensetzung, welche ungefähr der Formel  $C_{12}H_{22}O_{41}$  entspricht, nämlich:

	Ueber Schwefelsäure getrocknet	Bei 105° getrocknet.	Mittel.
C . . . .	41,63 %	41,55 %	41,59 %
H . . . .	6,74 »	6,52 »	6,63 »
O . . . .	51,63 »	51,93 »	51,78 »

<sup>1)</sup> Ich vermochte also auch nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob die Mannoso-Cellulose durch Jod und Schwefelsäure blau gefärbt wird. Doch schien es mir sehr wahrscheinlich, dass dies der Fall ist. Denn ein aus einem Gemenge von Mannose-Cellulose und Dextrose-Cellulose bestehendes Kaffeecellulose-Präparat wurde durch das genannte Reagens eben so intensiv blau gefärbt wie ein reines Präparat von gewöhnlicher Cellulose. Ich komme auf dieses Verhalten der bezüglichen Präparate w. u. noch einmal zurück.

während ein aus Kaffeebohnen dargestelltes Cellulose-Präparat, also ein Gemenge von Mannoso-Cellulose und Dextroso-Cellulose, nach der von E. Winterstein ausgeführten Analyse eine Zusammensetzung besass, welche ungefähr der Formel  $C_8H_{10}O_5$  entspricht.<sup>1)</sup>)

Es schien mir angezeigt, noch ein zweites Präparat von Kaffeebohnen-Cellulose der Analyse zu unterwerfen. Ich habe daher aus einem neuen Muster von Kaffeebohnen ein solches Präparat in folgender Weise dargestellt: Die Bohnen wurden möglichst fein zerkleinert, mit Aether entfettet, hierauf mit 90proc. Weingeist ausgekocht. Der dabei verbliebene Rückstand wurde noch einmal zerrieben, so dann wiederholt mit kalter verdünnter Ammoniakflüssigkeit extrahirt. Den braungrünen Extract entfernte ich durch Abhebern; wusch das Ungelöste bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit Wasser aus und kochte es sodann zwei Stunden lang mit  $1\frac{1}{4}$ proc. Schwefelsäure. Die bei dieser Behandlung verbliebene Masse setzte ich zunächst der Einwirkung des von Hoffmeister (loc. cit.) bei der Cellulosebestimmung verwendeten Gemisches von kalter 10proc. Salzsäure und Kaliumchlorat aus und behandelte sie sodann in der von Hoffmeister vorgeschriebenen Weise mit heisser verdünnter Ammoniakflüssigkeit; dann wurde sie successive mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und hierauf zuerst über Schwefelsäure, dann im Luftbade getrocknet. Das so gewonnene Cellulose-Präparat, welches keine nachweisbare Stickstoffmenge enthielt und bei der Verbrennung nur 0,59% Asche hinterliess, lieferte bei der Hydrolyse mittelst 75proc. Schwefelsäure nach dem Verfahren von Flechsig einen Glucosesyrup, welcher sehr reich an Mannose war; aus einer mässig verdünnten kalten wässerigen Lösung dieses Syrups schied sich auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin ein krystallinisches Hydrazon in so grosser Menge aus, dass das Gemisch breiartig wurde; das aus verdünntem Weingeist umkrystallisirte Produkt schmolz im Capillarröhrchen gleichzeitig mit einem aus Steinnüssen

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 16, S. 430. Für das bei 105° getrocknete Präparat ergab sich ein Gehalt von 44,77% C, 6,35% H und 48,88% O.

dargestellten Präparat des Hydrazons der Mannose. Um festzustellen, wie viel Mannose ungefähr in dem Syrup sich vorfand, führte ich folgenden Versuch aus: Eine durch Aufnehmen in kochendem Weingeist und darauffolgende Filtration von Beimengungen so weit wie möglich befreite Probe des Glucose-Syrups wurde durch Eindunsten im Wasserbade und darauffolgendes mehrtägiges Stehen über concentrirter Schwefelsäure vom Wasser so weit wie möglich befreit, dann gewogen. Hierauf löste ich die Probe in Wasser, setzte der Lösung eine Solution von essigsäurem Phenylhydracin zu, sammelte das nach kurzer Zeit sich ausscheidende Hydrazon auf einem getrockneten und gewogenen Filter und wusch es mit kaltem Wasser aus; das Filter mit seinem Inhalt wurde sodann zuerst über concentrirte Schwefelsäure und schliesslich bei  $100^{\circ}$  im Luftbade getrocknet. Aus 1,5 gr. des Glucose-Syrups erhielt ich in diesem Versuch 1,324 gr. des Mannose-Hydrazons = 0,883 gr. Mannose. Da nun der verwendete Glucose-Syrup zweifellos noch etwas Wasser einschloss, so muss derselbe beträchtlich mehr Mannose enthalten haben, als Traubenzucker.

Die Elementaranalyse des für diese Versuche verwendeten Cellulose-Präparats, deren Ausführung ich wieder der Gefälligkeit des Herrn Dr. E. Winterstein verdanke, gab für die bei  $105^{\circ}$  getrocknete Substanz Zahlen, welche zwar mit den früher erhaltenen nicht ganz genau übereinstimmen (was in Anbetracht des Umstandes, dass die beiden Präparate nicht genau in der gleichen Weise dargestellt waren, auch nicht auffallen kann), aber doch wiederum den von der Formel  $C_6H_{10}O_5$  geforderten Werthen nahe liegen, wie folgende Zusammenstellung beweist <sup>1)</sup>:

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	Mittel:	$C_6H_{10}O_5$ :
C	43,76	44,04	44,11	43,97	44,44 %
H	6,47	6,56	6,58	6,54	6,17 »
O	—	—	—	—	49,39 »

<sup>1)</sup> Analytische Belege: a) 0,28413 gr. wasserfreie Substanz (aschenfrei in Rechnung gestellt) gaben 0,4560 gr.  $CO_2$  und 0,1862 gr.  $H_2O$ . b) 0,2385 gr. wasserfreie Substanz (aschenfrei in Rechnung gestellt) gaben 0,3848 gr.  $CO_2$  und 0,1520 gr.  $H_2O$ . c) 0,3110 gr. wasserfreie Substanz (aschenfrei in Rechnung gestellt) gaben 0,5030 gr.  $CO_2$  und 0,2027 gr.  $H_2O$ .

Zieht man das Mittel aus den bei Analyse der beiden Kaffeebohncellulosen-Präparate erhaltenen Zahlen, so ergibt sich, dass für diese Cellulose ein Gehalt von 44,37% C, 6,46% H und 49,17% O gefunden wurde, während Gilson für das Paramannan im Mittel 41,59% C, 6,63% H und 51,78% O fand. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Mannoso-Cellulose mit der gewöhnlichen Cellulose isomer und dass das Paramannan ein aus der Mannoso-Cellulose durch Wasseraufnahme entstandenes Product ist. Bei dieser Sachlage aber kann man auch nicht erwarten, dass die beiden Substanzen in ihren Eigenschaften vollständig übereinstimmen, und es gelten die über die Eigenschaften des Paramannans angestellten Beobachtungen nicht ohne Weiteres für die Mannoso-Cellulose.

Wir haben ferner das Verhalten der Mannoso-Cellulose gegen die Agentien, welche man bei Darstellung der Cellulose-Präparate zur Zerstörung der neben Cellulosen in den Zellwandungen enthaltenen Substanzen verwendet, noch vollständiger untersucht, als es früher geschehen ist, und zwar liessen wir auf den Rückstand, welcher bei Extraction der Kaffeebohnen mit Aether, Alkohol verdünnter Ammoniakflüssigkeit und heisser 1¼ proc. Schwefelsäure (vgl. oben) übrig geblieben war, nicht nur Hoffmeister's Gemisch von 10 proc. Salzsäure und Kaliumchlorat sowie die von Lifschütz (loc. cit.) verwendete Schwefelsäure und Salpetersäure einwirken, sondern erhitzen denselben auch nach Hoppe-Seyler's Methode mit Aetzkali und wenig Wasser auf 180°.

Dass Hoffmeister's Gemisch von Salzsäure und Kaliumchlorat und die darauffolgende Behandlung mit heisser, verdünnter Ammoniakflüssigkeit, die Mannoso-Cellulose nicht auflöste, geht aus den oben von mir gemachten Angaben hervor; ein nach Hoffmeister's Verfahren dargestelltes Kaffeebohncellulose-Präparat erwies sich als sehr reich an dem in Mannose überführbaren Bestandtheil.

Den Versuch mit dem Lifschütz'schen Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure führten wir in folgender Weise aus: 10 gr. des Kaffeebohnenrückstands wurden mit 100 cbcm. des angegebenen Säuregemisches übergossen und

mit demselben 40 Stunden lang bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen. Das Ungelöste wurde zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser ausgewaschen, hierauf mit einer verdünnten Sodalösung gekocht, schliesslich auf ein Filter gebracht, mit Wasser vollständig ausgewaschen und getrocknet. Das so gewonnene Cellulose-Präparat gab bei der Hydrolyse mittelst starker Schwefelsäure nach Flechsig's Verfahren einen Glucose-Syrup, welcher reich an Mannose war; derselbe gab mit Bleiessig eine starke Fällung und lieferte auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte ein krystallinisches Hydrazid in reichlicher Menge.

Ueber den Versuch nach Hoppe-Seyler's Methode ist Folgendes anzugeben: Wir erhitzen 10 gr. des Kaffeebohnenrückstandes mit 30 gr. Aetzkali und 10 cbcm. Wasser<sup>1)</sup> in einem geeigneten Glasgefäss eine Stunde lang im Oelbade auf 180°. Das Reactionsproduct wurde sodann mit viel Wasser behandelt, die Flüssigkeit mit Säure neutralisirt. Die Cellulose setzte sich bald zu Boden; sie wurde zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter ausgewaschen und getrocknet. Das Gewicht derselben betrug ungefähr 2 gr. Bei der Hydrolyse nach Flechsig's Verfahren lieferte sie einen Glucose-Syrup, welcher reich an Mannose war. Derselbe gab Fällungen mit Bleiessig und mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte. Die letztere Fällung war krystallinisch und bildete nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist kleine Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 192° lag.

Ich habe somit nachgewiesen, dass der von mir als Mannoso-Cellulose bezeichnete Bestandtheil der Kaffeebohnen weder durch F. Schulze'sches Reagens noch durch Hoffmeister's Gemisch von Salzsäure und Kaliumchlorat, noch durch das von Lifschütz angegebene Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure, noch durch Erhitzen mit Aetzkali auf 180° zerstört wird<sup>2)</sup>. Diese Thatsachen aber geben

<sup>1)</sup> Wir hielten uns an die von G. Lange (loc. cit.) für die Ausführung dieser Methode gegebene Vorschrift.

<sup>2)</sup> Ob etwa durch Erhitzen mit Aetzkali ein Theil der Mannoso-Cellulose zerstört wird, ist eine Frage, welche wir einer Prüfung nicht unterworfen haben.

mir das volle Recht, denselben für eine celluloseähnliche Substanz zu erklären.

Auch die jetzt von mir dargestellte Kaffeebohnen-Cellulose, in welcher sich zweifellos mehr Mannoso-Cellulose als Dextroso-Cellulose vorfand, färbte sich ebenso wie die früher erhaltenen Präparate mit Jod und Schwefelsäure oder Chlorzinkjod ebenso stark blau, wie ein nur aus Dextroso-Cellulose bestehendes reines Präparat. Spricht dies dafür, dass die Mannoso-Cellulose sich im Verhalten gegen die genannten Reagentien nicht von der Dextroso-Cellulose unterscheidet, so scheint doch dieser Schlussfolgerung die von Gilson gemachte Angabe entgegenzustehen, dass das Paramannan durch jene Reagentien nicht gefärbt wird. Als entscheidend in dieser Frage kann aber auch die letztere Beobachtung nicht betrachtet werden; denn es liegt im Bereich der Möglichkeit, dass die Mannoso-Cellulose bei der Ueberführung in ein Hydrat (Paramannan) die Eigenschaft, durch die Jodreagentien blau gefärbt zu werden, verloren hat.

Ich vermag also über das Verhalten der Mannoso-Cellulose gegen die jodhaltigen Reagentien etwas Bestimmtes nicht auszusagen. Gesetzt aber auch, dass die genannte Substanz durch diese Reagentien nicht blau gefärbt wird, so kann man sie dennoch als einen celluloseähnlichen Körper bezeichnen. Denn man pflegt bei der Classification der chemischen Verbindungen solchen Farbenreactionen keine ausschlaggebende Bedeutung beizumessen. Ich erinnere hier z. B. daran, dass man das Inulin als eine stärkmehlhaltige Substanz bezeichnet, obgleich es keine Blaufärbung mit Jod gibt. Ferner gebraucht man den Namen Dextrin für zwei aus dem Stärkmehl darstellbare Substanzen, von denen die eine durch Jod gefärbt wird, die andere nicht.

### **C. Ueber die Classification der in den Zellwandungen enthaltenen Kohlenhydrate.**

Der von mir gemachte Vorschlag, unter den in Glucosen überführbaren Zellwandbestandtheilen Hemicellulosen und Cellulosen zu unterscheiden, gründet sich auf die un-



gleiche Widerstandsfähigkeit dieser Zellwandbestandtheile gegen heisse stark verdünnte Mineralsäuren. Doch lässt sich nicht behaupten, dass das von mir gewählte Eintheilungsprincip ein vollkommenes sei. Denn die Verschiedenheit, welche jene Substanzen beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren zeigen, ist nur eine graduelle; auch die Cellulosen werden durch diese Säuren langsam angegriffen. Es ist ferner zweifellos, dass die zu den Hemicellulosen gerechneten Stoffe nicht sämmtlich den gleichen Grad von Widerstandsfähigkeit gegen Säuren zeigen. Andererseits lässt sich zu Gunsten jenes Eintheilungsprincips anführen, dass die in Säuren leichter löslichen Zellwandbestandtheile (Hemicellulosen) auch gegen Oxydationsmittel eine weit geringere Widerstandsfähigkeit zeigen, als die Cellulosen, und dass sie, so weit darüber Versuche vorliegen, durch heisse verdünnte Alkalilauge in Lösung gebracht werden können, während letztere die Cellulosen, so viel man weiss, nicht angreift. Immerhin ist es aber von Interesse, die Frage aufzuwerfen, ob man nicht die Unterscheidung der Cellulosen und Hemicellulosen auf andere Merkmale gründen, oder überhaupt die Classification der in den Zellwandungen enthaltenen Kohlenhydrate in anderer Weise vornehmen kann.

Gilson will für diesen Zweck das Verhalten der genannten Substanzen gegen die Jodreagentien<sup>1)</sup> verwenden. Er erklärt in seiner schon öfter citirten Abhandlung, dass es nur einen mit Jod und Schwefelsäure oder Chlorzinkjod sich blau färbenden Zellwandbestandtheil gebe, nämlich die in Traubenzucker überführbare Cellulose. Er will daher alle anderen in den Zellwandungen enthaltenen Kohlenhydrate, von denen nach seiner Meinung keines die obige Reaction gibt, als Hemicellulosen bezeichnen.

Gilson sagt bei dieser Gelegenheit: «E. Schulze habe mit Unrecht angenommen, dass die Hemicellulosen durch Jod und Schwefelsäure oder Chlorzinkjod blau gefärbt werden». Dies veranlasst mich, über den Standpunkt, den ich bisher

<sup>1)</sup> Mit diesem Namen darf ich hier wohl der Kürze halber die zum Nachweis der Cellulose verwendeten Gemische von Jod mit Schwefelsäure und Chlorzink bezeichnen.

in dieser Frage eingenommen habe, Folgendes mitzutheilen: In der ersten Abhandlung über die chemische Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen<sup>1)</sup> habe ich in der zweiten Anmerkung auf Seite 269 Zweifel daran geäußert, dass die durch heisse verdünnte Mineralsäuren leicht in Lösung zu bringenden Zellwandbestandtheile, welche ich später als Hemicellulosen bezeichnet habe, sich mit Chlorzinkjod oder Jod und Schwefelsäure blau färben; zugleich habe ich aber geäußert, dass wir diese Frage unentschieden lassen mussten, weil wir jene Substanzen nicht unverändert von der neben ihnen sich vorfindenden Cellulose zu trennen vermochten. In der zweiten Abhandlung<sup>2)</sup> habe ich auf S. 411 auf Grund einiger dort mitgetheilte Beobachtungen, sowie mit Rücksicht auf die von Reiss<sup>3)</sup> über das Verhalten der Reservecellulose gegen die Jodreagentien gemachten Angaben geäußert: «es scheine, dass man diese Reagentien als Gruppenreagentien für Cellulosen und Hemicellulosen ansehen müsse». Dass ich aber die Frage nicht für eine mit Sicherheit zu beantwortende hielt, geht nicht nur aus der Fassung des obigen Satzes, sondern auch daraus hervor, dass ich in den Mittheilungen über unsere Untersuchungen in den Berichten der d. chem. Gesellschaft<sup>4)</sup>, sowie in den Landwirthschaftlichen Jahrbüchern<sup>5)</sup> über das Verhalten der Hemicellulosen zu den Jodreagentien keine Angaben gemacht habe. Auch habe ich im Anschluss an den oben citirten Satz angegeben, dass die Producte, welche aus den mit heisser verdünnter Natronlauge aus hemicellulosehaltigen Zellfasern dargestellten Extracten durch Weingeist und Salzsäure gefällt wurden, sich mit den Jodreagentien nicht färbten<sup>6)</sup>. Diesem letzteren Resultat konnte ich aber keine Bedeutung in dieser

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 15.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst, Bd. 16.

<sup>3)</sup> Landwirthsch. Jahrbücher. Bd. 18. S. 747-762.

<sup>4)</sup> Bd. 24, S. 2277.

<sup>5)</sup> Bd. 21, S. 88.

<sup>6)</sup> In dem betreffenden Satze sind in Folge eines Druck- oder Schreibfehlers die Worte «dargestellten Extracten» ausgelassen, was ich hiermit berichtigen will.

Frage beimessen; denn jene Producte sind löslich in Wasser und demnach als Umwandlungsproducte der Hemicellulosen zu betrachten. Es musste aber als sehr wohl möglich angesehen werden, dass die Hemicellulosen in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit sich mit Jod und Schwefelsäure oder Chlorzinkjod färben, während ihre Umwandlungsproducte ein anderes Verhalten zeigen.

Für die letztere Annahme scheint eine Beobachtung zu sprechen, welche wir an dem aus den entschälten Samen der blauen Lupine dargestellten Zellfaserpräparat machten. Wie früher von uns mitgetheilt worden ist, enthielt dieses Präparat neben etwas Protein und etwas Asche 80—85% Hemicellulose und nur ungefähr 4% Cellulose. Wie verhält sich nun dieses Präparat gegen die Jodreagentien? Sowohl nach unseren eigenen Beobachtungen als nach einem von Herrn Prof. C. Cramer auf meine Bitte ausgeführten Versuche färbt sich dasselbe mit Jod und Schwefelsäure sowie mit Chlorzinkjod lebhaft blau<sup>1)</sup>. Allerdings ist die Färbung nicht so intensiv, wie diejenige, welche ein reines Cellulose-Präparat bei gleicher Behandlung annimmt. Letzteres kann aber auch nicht anders sein, denn das erstere Präparat quillt in Flüssigkeiten so stark auf, dass es sein Volumen um das Mehrfache vergrößert. Da dieses Präparat eine, wenn auch geringe Menge von Cellulose einschliesst, so sind die mit demselben vorgenommenen Versuche nicht völlig entscheidend in dieser Frage; aber es kann doch kaum für wahrscheinlich erklärt werden, dass jene geringe Cellulose-Menge eine so starke Blaufärbung bedingt, wie sie bei diesem Präparat eintritt; es scheint demnach auch die Hemicellulose durch die zur Anwendung gelangten Reagentien gefärbt zu werden.

<sup>1)</sup> Allerdings erscheinen einige Partikelchen des Präparats nach der Behandlung mit Chlorzinkjod oder Jod und Schwefelsäure unter dem Mikroskop missfarbig; dies erklärt sich aber daraus, dass das Präparat noch ungefähr 7% Proteinstoffe enthielt (vgl. oben). Dass der Proteingehalt die Ursache jener Erscheinung war, geht daraus hervor, dass dieselbe bei einer zuvor mit kalter 2½ proc. Natronlauge behandelten Probe des Präparats in viel geringerem Grade auftrat.

Im Hinblick auf die im Vorigen gemachten Darlegungen muss ich die Kritik, welche Gilson durch seine oben citirte Aeusserung an den von mir gemachten Angaben ausgeübt hat, für eine unberechtigte erklären.

In Widerspruch mit Gilson's Annahme, dass es nur einen durch die jodhaltigen Reagentien sich blaufärbenden Zellwandbestandtheil gebe, steht auch die von R. Reiss (loc. cit.) über das Verhalten der Reservecellulose gemachte Angabe. Der Genannte erklärt, dass dieselbe sich mit jenen Reagentien blau färbt.

Bei dieser Sachlage lässt sich aber nicht eine Classification der in den Zellwandungen enthaltenen Kohlenhydrate auf ihr Verhalten gegen die jodhaltigen Reagentien gründen.

Lassen sich nun in dem chemischen Verhalten der neben Dextroso-Cellulose in den Zellwandungen enthaltenen Kohlenhydrate andere gemeinsame Punkte auffinden, durch welche man diese Substanzen von der ersteren unterscheiden kann?

Wie aus den in meiner zweiten Abhandlung gemachten Mittheilungen zu ersehen ist, sind in den Zellwandungen von uns zwei Substanzen nachgewiesen worden, welche in der Widerstandsfähigkeit gegen lösende Agentien der Dextroso-Cellulosen sehr nahe stehen und demgemäss als cellulose-ähnliche Körper bezeichnet werden können. Die erste derselben ist die im zweiten Abschnitt dieser Abhandlung besprochene Mannoso-Cellulose, die zweite die in Xylose überführbare Substanz, welche sich z. B. in den aus den Schalen der Lupinensamen und der Erbsen dargestellten Cellulose-Präparaten in nicht unbeträchtlicher Menge vorfand<sup>1)</sup>. Diese beiden Substanzen lassen sich durch heisse verdünnte Mineralsäuren nicht von der Dextroso-Cellulose trennen und widerstehen gleich der letzteren der Wirkung des F. Schulze'schen Reagens und des Hoffmeister'schen «Chlorgemisches». Wir haben nun untersucht, ob diese Substanzen auch den von Lifschütz (loc. cit.) zur Isolirung der Cellulose verwendeten Gemisch von

<sup>1)</sup> Vgl. diese Zeitschrift, Bd. 16, S. 430.

Schwefelsäure und Salpetersäure widerstehen und ob sie durch Erhitzen mit Aetzkali und wenig Wasser auf  $180^{\circ}$  zerstört werden. Die Resultate, welche wir bei diesen Versuchen für die Mannoso-Cellulose erhielten, sind schon im vorigen Abschnitt dieser Abhandlung mitgetheilt worden; aus den dort gemachten Angaben ist zu ersehen, dass die genannte Substanz weder durch das eine noch durch das andere jener Agentien zerstört wurde. Etwas anders verhielt sich der in Xylose überführbare Bestandtheil der Cellulose-Präparate, wie aus Versuchen sich ergab, welche wir mit dem bei Extraction fein gepulverter Erbsenschalen mit Aether, kalter verdünnter Natronlauge und heisser  $1\frac{1}{4}$ proc. Schwefelsäure verbliebenen Rückstand anstellten. Ein nach dem Verfahren von Lifschütz aus diesem Rückstand dargestelltes Cellulose-Präparat lieferte nach der Methode von de Chalmot und Tollens  $7,51\%$  Furfurol<sup>1)</sup>, also ungefähr ebenso viel, wie ein aus dem gleichen Material nach dem F. Schulze'schen Verfahren dargestelltes Präparat gegeben hatte<sup>2)</sup> — woraus zu schliessen ist, dass die in Xylose überführbare Substanz durch das Lifschütz'sche Säuregemisch nicht zerstört worden war. Eine weit geringere Furfurolmenge, nämlich nur  $1,38\%$ <sup>3)</sup>, lieferte dagegen ein aus dem gleichen Material nach der Methode von Hoppe-Seyler (einstündiges Erhitzen mit Aetzkali und wenig Wasser) dargestelltes Präparat; es war also in letzterem Falle zweifellos der grösste Theil der in Xylose überführbaren Substanz aufgelöst worden. Dass die Auflösung aber keine ganz vollständige gewesen war, lässt sich daraus schliessen, dass das in der beschriebenen Weise erhaltene Präparat beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure sich noch violettroth färbte<sup>4)</sup>.

1) Analytische Belege: 1,7520 gr. Trockensubstanz gaben 0,2069 gr. Hydrazone = 0,1317 gr. oder  $7,51\%$  Furfurol.

2) Dieses Präparat lieferte  $7,79\%$  Furfurol, vgl. diese Zeitschrift, Bd. 16, S. 433.

3) Analytische Belege: 1,9400 gr. Trockensubstanz gaben 0,0302 gr. Hydrazone = 0,0265 gr. oder  $1,38\%$  Furfurol.

4) Vgl. über diese Reaction diese Zeitschrift, Bd. 16, S. 431.

Das gleiche Verhalten zeigte auch ein nach demselben Verfahren aus Buchenholz dargestelltes Präparat; es gab nach der Methode von de Chalmot und Tollens nur sehr wenig Furfurol, färbte sich aber beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure noch schwach violett-roth.

Dass die in Xylose überführbare Substanz, auf welche diese Versuche sich beziehen, beim Erhitzen mit Aetzkali bis auf einen kleinen Rest aufgelöst werden konnte, war von vornherein insofern zu erwarten, als gerade diese Substanz der Einwirkung der Alkalien sehr zugänglich zu sein scheint<sup>1)</sup>.

Auf Grund der oben mitgetheilten Versuchsergebnisse kann man im Verhalten gegen schmelzendes Kali eine Verschiedenheit des in Xylose überführbaren Bestandtheiles der oben genannten Cellulose-Präparate von der Dextroso-Cellulose erblicken, während dagegen die Mannoso-Cellulose sich in dieser Hinsicht von der Dextroso-Cellulose nicht zu unterscheiden scheint<sup>2)</sup>. Dass aber die beiden im Vorigen genannten cellulose-ähnlichen Substanzen in der Widerstandsfähigkeit gegen lösende und zersetzende Agentien von den in den Samen der Lupinen sowie in der Roggen-, Weizen- und Maiskleie enthaltenen Hemicellulosen sehr stark abweichen, ist durch die oben beschriebenen Versuche aufs Neue bewiesen worden.

<sup>1)</sup> Aus den in dieser Zeitschrift, Bd. 16, S. 433, gemachten Mittheilungen ist zu ersehen, dass man die in Xylose überführbare Substanz, von welcher hier die Rede ist, aus den Cellulose-Präparaten durch kalte 5proc. Natronlauge nach und nach extrahiren kann. Im Hinblick darauf könnte man denken, dass es ganz überflüssig gewesen sei, jetzt noch zu prüfen, ob diese Substanz dem schmelzenden Aetzkali widersteht oder nicht. Die Sache liegt aber doch anders. Die früher von uns verwendeten Cellulose-Präparate waren mit Hilfe des F. Schulze'schen Reagens dargestellt. Durch die Behandlung mit diesem Reagens oder auch mit dem Hoffmeister'schen Chlorgemisch erhält nach den Untersuchungen von Koch und von Hoffmeister die Cellulose die Eigenschaft, durch kalte verdünnte Natronlauge angegriffen zu werden, während sie in unverändertem Zustande diesem Lösungsmittel widersteht.

<sup>2)</sup> Ob etwa die Mannoso-Cellulose in dem von uns ausgeführten Versuch partiell gelöst wurde und also durch langes Erhitzen mit Aetzkali zerstört werden kann, ist eine Frage, welche wir einer Prüfung nicht unterworfen haben.

Ueberblickt man alle über das Verhalten der kohlenhydratartigen Zellwandbestandtheile bis jetzt gemachten Beobachtungen, so kann man sich nicht verhehlen, dass es nicht leicht ist, diese Bestandtheile in zweckentsprechender Weise zu classificiren. Die Cellulosen, die Hemicellulosen, die schleimgebenden Zellwandbestandtheile und das Amyloid bilden eine Reihe chemisch verwandter Substanzen, deren Endglieder sich zwar in der Widerstandsfähigkeit gegen lösende Agentien, Oxydationsmittel u. s. w. sehr stark unterscheiden; dass es aber in der Reihe Substanzen gibt, welche als Uebergangsglieder zwischen den einzelnen Gruppen stehen, und demgemäss die Classification erschweren, darf schon auf Grund der bis jetzt gemachten Wahrnehmungen für fast zweifellos erklärt werden.

Man kann die hier vorhandenen Schwierigkeiten zum Theil umgehen, indem man sich entschliesst, den Namen Cellulose für die in Traubenzucker überführbare Substanz, welche ich im Vorigen als Dextroso-Cellulose bezeichnet habe, zu reserviren und alle übrigen kohlenhydratartigen Zellwandbestandtheile mit Ausnahme der schleimgebenden Stoffe und des Amyloids zu den Hemicellulosen zu rechnen. Allerdings würde man dann unter letzterem Namen Substanzen zusammenfassen, welche im Verhalten gegen verdünnte Säuren, Oxydationsmittel etc. stark differiren; doch wird es vielleicht später möglich sein, dieser Thatsache dadurch Rechnung zu tragen, dass man in der Gruppe der Hemicellulosen Unterabtheilungen macht.

Man kann noch fragen, wie sich die im Vorigen gegebene Classification der kohlenhydratartigen Zellwandbestandtheile zu derjenigen verhält, welche früher von Reiss aufgestellt worden ist. Darauf ist Folgendes zu antworten: Reiss hat die in Mannose (Seminose) überführbaren Zellwandbestandtheile als Reservecellulose bezeichnet, weil sie bei der Keimung der Samen gelöst und zur Ernährung des Keimlings verwendet werden. Der Begriff der «Reservecellulose» muss aber auf Grund unserer Untersuchungen erweitert werden. Denn es werden z. B. auch die in den Leguminosensamen enthaltenen

Hemicellulosen, welche bei der Hydrolyse Galactose geben, zweifellos während des Keimungsvorganges aufgelöst und für die Ernährung des Keimlings verwendet; auch haben wir nachgewiesen, dass manche Samen, in denen Reiss ein Mannan vorfand, neben letzterem auch ein Galactan enthalten, und es kann kaum bezweifelt werden, dass auch das letztere bei diesen Samen als Reservestoff fungirt. Man kann aber nicht behaupten, dass die Begriffe «Reservecellulose» und «Hemicellulose» sich decken. Denn es sind Hemicellulosen auch in Theilen des Samens vorhanden, deren Bestandtheile bei der Ernährung des Keimlings im Allgemeinen keine Verwendung finden, nämlich in den Samenschalen. Wenn demnach die Botaniker auch künftig gewisse Zellwandbestandtheile unter dem Namen «Reservecellulose» zusammenfassen, weil diese Zellwandbestandtheile bei der Keimung Verwendung finden, so kann doch die von mir gegebene Eintheilung der kohlenhydratartigen Zellwandbestandtheile daneben sehr wohl bestehen.

Schliesslich sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass eine bessere Classification der kohlenhydratartigen Zellwandbestandtheile vielleicht möglich sein wird, wenn man erst über die chemische Beschaffenheit derselben vollständigeren Aufschluss gewonnen hat. Dass in letzterer Hinsicht unsere Arbeiten noch grosse Lücken gelassen haben, ist schon öfter von mir ausgesprochen worden. Es war der Hauptzweck dieser Arbeiten, die bei der Hydrolyse jener Zellwandbestandtheile entstehenden Glucosen kennen zu lernen. Wenn man nun auf Grund der dabei erhaltenen Resultate jene Zellwandbestandtheile als Anhydride der Dextrose, Galactose, Mannose, Arabinose und Xylose bezeichnet, so ist damit doch selbstverständlich die Frage nach der chemischen Natur derselben noch nicht vollständig beantwortet.

Auch dürfte es erforderlich sein, das mikrochemische Verhalten der Hemicellulosen noch eingehender zu untersuchen. Diese Untersuchung möchte ich den Botanikern überlassen.