

# Ueber die Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen, über seine physiologische Rolle und über lösliche Kohlenhydrate, die ihn begleiten.

Von

**E. Schulze und S. Frankfurt.**

(Aus dem agricultur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)  
(Der Redaction zugegangen am 13. März 1895.)

Ueber die Rolle, welche die am Stoffwechsel sich theiligenden organischen Verbindungen in den Pflanzen spielen, lässt sich in der Regel erst dann ein sicheres Urtheil fällen, wenn man über die Verbreitung dieser Stoffe in den Pflanzen und in deren einzelnen Theilen sich Aufschluss verschafft hat. Es sei z. B. daran erinnert, dass die physiologische Bedeutung des Asparagins erst völlig erkannt wurde, nachdem Borodin in seiner bekannten Arbeit<sup>1)</sup> die grosse Verbreitung desselben nachgewiesen hatte.

In vielen Fällen lässt sich jener Aufschluss durch mikrochemische Reactionen gewinnen. Freilich können solche Reactionen zuweilen trügerisch sein; so z. B. kann man nicht immer aus einer Reduction der Fehling'schen Lösung auf das Vorhandensein von Glucosen schliessen, denn es kommen in den Pflanzen noch andere aldehydartige Verbindungen vor, die gleichfalls Ausscheidung von Kupferoxydul aus jener Lösung bewirken, so z. B. die von Brunner und Chuard<sup>2)</sup> in unreifen Weintrauben und Stachelbeeren nachgewiesene Glyoxylsäure, welche wahrscheinlich auch in den durch Einen

<sup>1)</sup> M. vgl. Botan. Zeitung, 1878, Nr. 51 u. 52.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellschaft, Bd. 19, S. 595

von uns<sup>1)</sup> untersuchten Keimpflanzen von *Cannabis sativa* sich findet. Ferner reducirt auch die Maltose die Fehling'sche Lösung, während sie doch als Disaccharid in ihrer physiologischen Wirkung den Glucosen nicht gleich gestellt werden kann.

Es giebt aber noch viele für den pflanzlichen Stoffwechsel wichtige Verbindungen, welche sich durch mikrochemische Untersuchungen nicht nachweisen lassen. Zu diesen Verbindungen ist auch der Rohrzucker zu rechnen. Allerdings ist für denselben eine mikrochemische Reaction angegeben, welche darin besteht, dass man einen frischen Schnitt aus der betreffenden Pflanze in eine concentrirte Kupfersulfatlösung legt, ihn später mit Wasser abspült, und hierauf mit heisser Kalilauge behandelt; die Anwesenheit von Rohrzucker soll sich dann durch das Auftreten einer himmelblauen Färbung zu erkennen geben. Doch kann diese Reaction nicht als eine sichere angesehen werden. Sie beruht auf der Thatsache, dass Rohrzucker beim Zusammenbringen mit Kupfersulfatlösung und Kalilauge eine tiefblaue Flüssigkeit giebt. Die gleiche Eigenschaft zeigen aber nicht nur andere lösliche Kohlenhydrate, sondern auch mehrwerthige Alkohole und manche organische Säuren. Da nun nach unseren Untersuchungen der Rohrzucker in den Pflanzen fast immer von anderen löslichen, die Fehling'sche Lösung nicht direct reducirenden Kohlenhydraten begleitet wird, so liegt auf der Hand, dass jene Reaction nicht zuverlässig sein kann.

Um die Anwesenheit des Rohrzuckers in einer vegetabilischen Substanz mit völliger Sicherheit nachzuweisen, ist es in der Regel nothwendig, ihn zur Abscheidung zu bringen und sodann in Substanz zu untersuchen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Landw. Versuchsstationen, Bd. 43, S. 160.

<sup>2)</sup> Wenn man auch in einzelnen Fällen aus dem Verhalten eines Pflanzensaftes oder Extractes gegen das polarisirte Licht vor und nach dem Erwärmen mit Säuren mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit schliessen kann, dass in demselben Rohrzucker enthalten ist, so wird man auf diesem Wege doch nur ausnahmsweise zu einem sicheren Resultate gelangen können.

Man weiss, dass aus einem an Rohrzucker sehr reichen Pflanzen-Saft oder -Extract derselbe ohne Schwierigkeit zur Krystallisation zu bringen ist. Findet er sich aber nur in geringer Quantität vor, so ist es in der Regel nicht möglich, ihn auf diesem Wege krystallisirt zu erhalten, weil die neben ihm vorkommenden Substanzen ihn am Auskrystallisiren hindern. Auch nach Behandlung mit Reinigungsmitteln liefern solche Flüssigkeiten beim Verdunsten meistens Syrupe, die selbst nach sehr langem Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigen.

Nun liegt eine Methode vor, die von Einem von uns<sup>1)</sup> vor einigen Jahren beschrieben worden ist und die es gestattet, den Rohrzucker in chemisch reinem Zustande aus vegetabilischen Objecten meistens auch dann abzuscheiden, wenn dieser Zucker sich in denselben nur in geringer Menge vorfindet. Im Folgenden sei die Ausführung der Methode kurz wiedergegeben.

Das zu untersuchende Material wird zerkleinert und in frischem oder getrocknetem Zustande mit 95proc. resp. 90proc. Weingeist unter Zusatz von etwas  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{MgO}$ <sup>2)</sup> in der Wärme extrahirt, der alkoholische Auszug filtrirt, und nachdem er wieder nahe an seine Siedetemperatur gebracht worden ist, mit einer heissgesättigten Lösung von Strontianhydrat versetzt. Nach halbstündigem Kochen wird der gebildete Niederschlag abfiltrirt<sup>3)</sup>, zwischen Filtrirpapier stark abgepresst und in folgender Weise verarbeitet: Man verreibt ihn in einer Schale mit etwas Wasser, übergiesst mit einer kochenden Strontianlösung, kocht eine halbe Stunde und filtrirt durch ein im Warmwassertrichter befindliches Filter; ist die meistens dunkelgefärbte Flüssigkeit abgeflossen, so wird noch mit etwas heisser Strontianlösung nachgewaschen. Der Inhalt des Filters wird alsdann zwischen Fliesspapier

<sup>1)</sup> E. Schulze, Ueber den Nachweis des Rohrzuckers in vegetabilischen Substanzen, Landw. Versuchsstationen, Bd. 34, S. 408. Die Ausarbeitung dieser Methode geschah unter Mitwirkung von Th. Seliwanoff.

<sup>2)</sup> Dieser Zusatz hat den Zweck, die Inversion des Rohrzuckers durch etwa vorhandene organische Säuren möglichst zu verhindern.

<sup>3)</sup> Man kann das Filtrat noch einmal mit Strontian kochen, um noch mehr Rohrzucker zu gewinnen, doch ist dies in unseren Versuchen nur ausnahmsweise geschehen.

stark abgepresst, mit Wasser verrieben und in diese Mischung so lange Kohlensäure eingeleitet, bis die alkalische Reaction verschwunden oder sehr schwach geworden ist<sup>1)</sup>. Die vom Strontiumcarbonat abfiltrirte Flüssigkeit dunsteten wir alsdann bei gelinder Wärme bis zur Syrupconsistenz ein und behandelten den Syrup mehrmals mit kochendem 95proc. Weingeist. Die vereinigten alkoholischen Auszüge liessen wir bis zur Klärung derselben stehen, gossen die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Syrup ab, dunsteten sie ein und zogen den Verdampfungs-Rückstand mit heissem 95proc. Weingeist aus. Aus der so gewonnenen Lösung schieden sich in manchen Fällen schon nach kurzem Stehen über Schwefelsäure Krystalle von Rohrzucker aus, die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt wurden. Falls die Lösung keine Krystalle lieferte, wurde die oben beschriebene Behandlung mit Alkohol wiederholt, d. h. die Lösung wurde wieder eingedunstet, der Rückstand wieder mit heissem Weingeist ausgezogen und die gewonnene Lösung wieder der Verdunstung über Schwefelsäure überlassen. Zuweilen wird die Ausscheidung der Rohrzuckerkrystalle dadurch befördert, dass man zu der Flüssigkeit, nachdem dieselbe über Schwefelsäure bis auf einen gewissen Grad eingedunstet ist, noch etwas Weingeist zusetzt. Doch darf dieser Weingeistzusatz nicht so gross sein, dass die Flüssigkeit sich bleibend trübt; ist letzteres eingetreten, so kann man sich dadurch helfen, dass man noch einige Tropfen Wasser zusetzt. Dass in vielen Fällen solche umständliche Operationen erforderlich sind, um den Rohrzucker rein zu gewinnen, hat seinen Grund darin, dass der Strontian neben dem Rohrzucker auch andere Stoffe (meist Kohlenhydrate) fällt, von welchen man den Rohrzucker trennen muss.

Viele dieser Stoffe sind weit schwerer löslich in heissem Weingeist als der Rohrzucker und bleiben daher grössten-

<sup>1)</sup> In der Regel ist es uns nicht gelungen, völlig neutrale Flüssigkeiten zu bekommen; das Einleiten der Kohlensäure wurde dann fortgesetzt, bis man ein Schwächerwerden der alkalischen Reaction nicht mehr bemerken konnte und bis der Inhalt des Gefässes sich in einen rasch zu Boden fallenden Niederschlag und eine klare Flüssigkeit geschieden hatte.

theils zurück, wenn man den rohrzuckerhaltigen Syrup mit heissem Alkohol behandelt; andere dagegen sind leichter löslich in Weingeist und bleiben in Folge davon nach dem Auskrystallisiren des Rohrzuckers in der Mutterlauge. Man muss demnach zur Trennung des Rohrzuckers von den anderen Stoffen je nach den Umständen verfahren, und es lassen sich für die dabei anzuwendende Operationen keine ganz genauen und allgemein gültigen Vorschriften geben<sup>1)</sup>. Noch sei bemerkt, dass man nicht von einer zu geringen Menge Material ausgehen darf, da sonst die Gewinnung von Rohrzuckerkrystallen meistens zu schwierig ist<sup>2)</sup>.

Mit Hülfe dieses Verfahrens haben wir eine grössere Anzahl von vegetabilischen Objecten auf Rohrzucker untersucht. Wir wurden dazu durch die Vermuthung veranlasst, dass die genannte Zuckerart in den Pflanzen in weit grösserer Verbreitung vorkommt, als man auf Grund der bisher vorliegenden Angaben anzunehmen berechtigt war.

Auch schien es uns wünschenswerth, diese letzteren Angaben kritisch zu sichten; denn dieselben können keineswegs sämmtlich als vollkommen zuverlässig bezeichnet werden, weil sie sich nicht in allen Fällen auf Versuche beziehen, in denen der Rohrzucker isolirt und dann auf seine Eigenschaften untersucht wurde. Wir hofften, durch diese kritische Sichtung<sup>3)</sup>, sowie durch die von uns mit Hülfe des beschriebenen Verfahrens ausgeführten Untersuchungen ein Material zu gewinnen, auf Grund dessen man auch die physiologische Rolle des Rohrzuckers besser beurtheilen kann, als es früher möglich war.

<sup>1)</sup> Man vergleiche auch die Angaben, welche weiter unten bei den einzelnen Objecten über die Trennung des Rohrzuckers von den ihn begleitenden Kohlenhydraten gemacht werden.

<sup>2)</sup> Auch wenn man zur vollständigeren Gewinnung des Rohrzuckers das vom Strontianniederschlag abgelaufene alkoholische Filtrat noch einmal mit Strontian kocht, sind doch starke Verluste an Zucker nicht zu vermeiden.

<sup>3)</sup> In Verbindung mit dieser kritischen Sichtung der vorliegenden Angaben haben wir auch einige derselben dadurch einer Controle unterworfen, dass wir einige der betreffenden Objecte noch einmal auf Rohrzucker untersuchten.

Diese Untersuchung gewann noch dadurch an Interesse, dass man nach unserem Verfahren neben dem Rohrzucker noch andere denselben begleitende Kohlenhydrate aus den Pflanzen abscheiden kann, die noch einen reichen Stoff für die Untersuchung gewähren. Einige dieser Kohlenhydrate wurden von uns genauer untersucht, in den Fällen aber, in denen die Ausbeute an diesen eine nähere Untersuchung nicht gestattete oder die Reindarstellung derselben auf Schwierigkeiten stieß, begnügten wir uns nur damit, ihre Anwesenheit zu constatiren, bezw. nur einzelne ihrer Eigenschaften festzustellen.

Die Untersuchung einer Anzahl dieser Substanzen ist also nicht so weit durchgeführt worden, dass wir dieselben mit völliger Sicherheit zu den Kohlenhydraten rechnen können. Da sie aber nach dem Erhitzen mit Säuren die Fehling'sche Lösung reducirten und auch sonst noch Eigenschaften zeigten, wie sie den Di- oder Polysacchariden zukommen, so wird man uns wohl gestatten, sie bis auf Weiteres als Kohlenhydrate anzusehen.

Zur Identificirung des Rohrzuckers dienten uns ausser dem Aussehen und dem süßen Geschmack der Krystalle noch folgende Eigenschaften:

1. Verhalten gegen Fehling'sche Lösung vor und nach dem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure.
2. Verhalten beim Erhitzen mit Resorcin und Salzsäure; bekanntlich giebt Rohrzucker dabei eine rothe Lösung, aus welcher beim Erkalten sich braune Flocken ausscheiden (sogen. Lävulose-Reaction).
3. Specifisches Drehungsvermögen der Krystalle in wässriger Lösung. Zur Bestimmung desselben diente ein Soleil-Ventzke'scher Polarisationsapparat<sup>1)</sup>. Bekanntlich zeigt der Rohrzucker eine specifische Drehung:  $[\alpha]_D = 66,5^\circ$ <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Für die Untersuchung dienten im Allgemeinen 5—10proc. Lösungen. In einigen Fällen, in denen wir nur eine sehr geringe Quantität von Rohrzucker erhalten hatten, mussten wir stärker verdünnte Lösungen anwenden. Die Bestimmungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

<sup>2)</sup> Concentration der Lösung und Temperatur sind hier bekanntlich fast ohne Einfluss.

4. Verhalten gegen Invertin; wie bekannt, wird Rohrzucker durch dieses Enzym in Glucosen gespalten.

In einigen Fällen, in denen wir nur sehr geringe Quantitäten von Rohrzuckerkrystallen erhielten, konnten wir das spezifische Drehungsvermögen derselben nicht bestimmen und mussten uns auf die Ausführung der anderen Reactionen beschränken. Uebrigens genügen diese Reactionen schon zum ziemlich sicheren Nachweis des Rohrzuckers. Denn man kennt bis jetzt kein anderes Kohlenhydrat, welches gleich dem Rohrzucker harte körnige Krystalle von stark süßem Geschmack bildet, mit Resorcin und Salzsäure die sogenannte Lävulose-Reaction giebt und durch Invertin in Glucose übergeführt wird<sup>1)</sup>.

Wir wollen hier schliesslich noch die Frage aufwerfen, ob bei Ausführung der zur Abscheidung des Rohrzuckers von uns verwendeten Operationen die genannte Zuckerart durch Einwirkung des Strontians auf andere Kohlenhydrate sich gebildet haben kann. Diese Frage glauben wir bestimmt verneinen zu dürfen. Denn es liegen bis jetzt keine That-sachen vor, aus denen man schliessen könnte, dass auf diesem Wege Rohrzucker entstehen kann. Hat man auch durch Einwirkung einer Säure auf Traubenzucker ein Disaccharid, nämlich die Isomaltose, erhalten, so ist doch nicht bekannt, dass ein solches Product durch Behandlung von Glucose mit einer Base sich darstellen lässt. Gesetzt aber auch, dass letzteres der Fall wäre, so würde man doch noch nicht annehmen können, dass in unseren Versuchen Glucose in Rohrzucker übergegangen sei; denn die Objecte, aus denen wir Rohrzucker abgeschieden haben, enthielten mit wenigen Ausnahmen Glucose entweder gar nicht oder doch nur in geringer Quantität; ein an Glucose reiches Object aber, näm-

---

<sup>1)</sup> Es sei aber darauf aufmerksam gemacht, dass man nicht jedes, durch diesen Enzym invertirbare Kohlenhydrat für Rohrzucker erklären kann; denn nach unseren Versuchen liefern auch Melitose (Raffinose), Stachyose und Trehalose bei der Behandlung mit Invertin bei 40° C. Glucose. Für die Melitose ist dies auch von Scheibler angegeben worden.

lich halbreife Weintrauben, lieferte uns keinen Rohrzucker. Dass Rohrzucker bei Einwirkung von Basen auf Kohlenhydrate von höherem Molekulargewicht (Melitose, Lupeose etc.) entstehen kann, ist im höchsten Grade unwahrscheinlich<sup>1)</sup>.

### I. Die Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen.

Für die Mittheilung der Resultate, zu denen wir bei Untersuchung einer Anzahl von vegetabilischen Objecten auf Rohrzucker gelangt sind, wollen wir diese Objecte in Gruppen theilen. Bei jeder Gruppe fügen wir den von uns erhaltenen Versuchsergebnissen die Angaben an, welche wir über den Rohrzuckergehalt der zur gleichen Gruppe gehörenden Objecte in der Literatur gefunden haben, wobei wir jedoch nur Angaben berücksichtigten, welche uns als einwurfsfrei erschienen<sup>2)</sup>. Wir können freilich kaum hoffen, dass unsere bezüglichen Zusammenstellungen keine Lücken aufweisen. Denn die Angaben über den Rohrzuckergehalt vegetabilischer Substanzen sind so zerstreut in chemischen, pharmaceutischen, botanischen und technischen Zeitschriften, dass es ohne Zweifel sehr schwierig ist, sie sämmtlich aufzufinden; wir müssen daher in dieser Beziehung um Nachsicht bitten.

#### A. Samen.

Die meisten der von uns verwendeten Samen waren aus hiesigen Samenhandlungen bezogen; den Buchweizen erhielten wir aus Russland. Die feingepulverten Samen wurden mit 90 proc. Weingeist extrahirt; sehr fettreiche Objecte wurden zur Entfernung des Fettes zuvor mit Aether

<sup>1)</sup> Auch sei noch darauf hingewiesen, dass man früher schon nach dem von Peligot gemachten Vorschlage zum Nachweis des Rohrzuckers die Pflanzen-Säfte und -Extracte mit Kalkhydrat gekocht hat, um den Zucker zur Abscheidung zu bringen, dass aber, so viel wir wissen, noch Niemand dieses Verfahren als nicht einwurfsfrei bezeichnet hat.

<sup>2)</sup> Für einwurfsfrei sind nur Angaben zu erklären, aus denen sich ersehen lässt, dass in den betreffenden Fällen der Rohrzucker mit Sicherheit identificirt wurde. So weit es uns möglich war, haben wir für den obigen Zweck die Originalabhandlungen nachgesehen; in einigen Fällen sind die Angaben und Citate dem Handbuch der Chemie von Gmelin oder anderen Zusammenstellungen entnommen.

behandelt. Die Darstellung und Verarbeitung der Strontian-niederschläge, sowie die Trennung des Rohrzuckers von den ihn begleitenden Kohlenhydraten geschah stets in der oben beschriebenen Weise. Der Rohrzucker wurde in gut ausgebildeten Krystallen erhalten, welche, falls ihre Menge nicht gar zu gering war, wiederholt aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt wurden. Die Krystalle gaben in allen Fällen die oben angegebenen Reactionen. Ueber die bei Ermittlung des spec. Drehungsvermögens erhaltenen Resultate, sowie über einige andere Details der Versuche machen wir im Folgenden Angaben.

a) Samen des Hafers (*Avena sativa*).

Aus 3 Kgr. erhielten wir ca.  $\frac{1}{4}$  gr. reiner Rohrzuckerkrystalle; dieselben gaben die oben erwähnten Reactionen. Die Untersuchung im Polarisations-Apparate gab folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, welche in 10 cbcm. 0,2388 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr  $9,2^\circ$  S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +66,6^\circ$ .

Der Rohrzucker wurde begleitet von einer kohlenhydratartigen Substanz, welche in Weingeist schwerer löslich war; dieselbe fand sich daher der Hauptsache nach in dem Rückstand vor, welcher bei Behandlung des rohrzuckerhaltigen Syrups mit kochendem Weingeist zurückblieb. Das Vorhandensein dieses Kohlenhydrats war auch wohl die Ursache dafür, dass die aus dem Hafer erhaltenen Rohrzuckerkrystalle Anfangs undeutlich ausgebildet waren, und dass sie bei der Untersuchung im Polarisations-Apparat erst ein richtiges Resultat gaben, nachdem wir sie mehrmals aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt hatten.

b) Samen des Roggens (*Secale cereale*).

Aus 3 Kgr. erhielten wir ungefähr 0,15 gr. reine Rohrzuckerkrystalle, welche die oben angegebenen Eigenschaften besaßen.

Eine wässrige Lösung derselben, welche in 10 cbcm. 0,1122 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr  $4,3^\circ$  S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +66,3^\circ$ .

Neben Rohrzucker fand sich eine in heissem Weingeist weit schwerer lösliche kohlenhydratartige Substanz vor, welche nicht näher untersucht wurde.

c) Samen des Weizens (*Triticum vulgare*).

Als Material verwendeten wir zunächst weisses Weizenmehl. Wir vermochten aus demselben aber keinen Rohrzucker abzuscheiden, dagegen fand sich ein anderes durch Säure invertirbares lösliches Kohlenhydrat vor, über welches eingehende Mittheilungen zur Zeit noch nicht gemacht werden können.

Das schon durch Richardson und Crampton<sup>1)</sup> beobachtete Vorkommen des Rohrzuckers in ruhendem Keim des Weizenkorns können wir bestätigen. Solche Keime, welche, freilich in nicht ganz reinem Zustande, in der Müllerei als Abfall erhalten werden, lieferten uns eine reichliche Menge von Rohrzucker, als wir sie nach dem oben beschriebenen Verfahren behandelten; aus 2 Kgr. erhielten wir ungefähr 20 gr. reiner Krystalle. Dieselben gaben die in der Einleitung erwähnten Reactionen. Die Untersuchung zweier Krystallisationen im Polarisations-Apparat gab folgende Resultate:

- a) Eine wässerige Lösung, die in 10 cbcm. 1,0 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr  $38,8^\circ$  nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +67,1^\circ$ .
- b) Eine wässerige Lösung, die in 20 cbcm. 1,5026 gr. Substanz enthielt, drehte unter den gleichen Umständen  $28,5^\circ$  nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +65,6^\circ$ .

Neben dem Rohrzucker fand sich Raffinose (Melitose) vor (m. vgl. die w. u. folgenden Mittheilungen). Daraus erklärt es sich, dass die Rohrzuckerkrystalle Anfangs die spiessige Form zeigten, wie sie bei raffinosehaltigem Rohrzucker meistens auftritt, und dass die specifische Drehung zuerst eine etwas zu hohe war.

d) Samen des Buchweizens (*Polygonum fagopyrum*).

Aus 3 Kgr. dieser Samen erhielten wir ohne Schwierigkeit 3,5 gr. reiner Rohrzuckerkrystalle, welche die oben er-

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. 19, S. 1180.

wähnten Reactionen gaben. Die Untersuchung im Polarisations-Apparat lieferte folgende Resultate:

- a) Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm. 1,0 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr  $38,7^\circ$  S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +66,95^\circ$ .
- b) Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm. 0,6538 gr. Substanz enthielt, drehte unter den gleichen Umständen  $25,2^\circ$  nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +66,6^\circ$ .

Auch hier fand sich neben dem Rohrzucker eine in heissem Weingeist schwerer lösliche kohlenhydratartige Substanz vor. Darin liegt auch wohl der Grund dafür, dass der aus dem Buchweizen gewonnene Rohrzucker ein höheres spezifisches Drehungsvermögen zeigte, so lange er nicht mehrmals aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt worden war.

#### e) Samen der Erbse (*Pisum sativum*).

Untersucht wurden gelbe (reife), sowie grüne (unreife) Samen. Bei Untersuchung des aus ersterem Material gewonnenen Rohrzuckers im Polarisations-Apparat ergab sich folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, welche in 10 ccm. 0,5745 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr  $22^\circ$  S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +66,2^\circ$ ).

Die Gewinnung des Rohrzuckers aus den grünen Erbsen war in Folge der Beimengung eines anderen Kohlenhydrats sehr erschwert, es gelang uns jedoch, eine geringe Menge von Krystallen zu gewinnen, welche die oben für Rohrzucker angegebenen Reactionen gaben; auf ihr spezifisches Drehungsvermögen konnten wir diese Krystalle wegen ihrer kleinen Menge nicht prüfen. Im Hinblick auf das an den gelben Erbsen erhaltene Resultat kann es kaum bezweifelt werden, dass auch die unreifen Erbsensamen Rohrzucker enthalten. Aus den reifen, sowie aus den unreifen Erbsensamen konnten wir noch neben dem Rohrzucker ein anderes in Weingeist

<sup>1)</sup> Ueber das Vorkommen von Rohrzucker in den Erbsen wurde schon früher berichtet; vgl. Landw. Vers.-Stat., Bd. 39, S. 270.

schwerer lösliches Kohlenhydrat abscheiden, das bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure lieferte (vgl. die weiter unten darüber gemachten Angaben).

f) Samen der Soja-Bohne (*Soja hispida*).

Dieselben gaben eine relativ reichliche Ausbeute an Rohrzucker.

Eine wässrige Lösung desselben, welche in 20 ccm. 1 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr  $19^{\circ}$  S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +65,7^{\circ 1)}$ .

In den Soja-Bohnen ist früher schon Rohrzucker durch Stingl und Morawsky<sup>2)</sup> nachgewiesen worden.

g) Samen der Erdnuss (*Arachis hypogaea*).

In diesen Samen ist Rohrzucker schon von Burkhardt<sup>3)</sup> nachgewiesen worden. Als Untersuchungsobject benutzte derselbe die Erdnusskuchen. Wir verwendeten für unsere Untersuchung die sogenannten Erdnusskeime. Dieses Material, welches aus dem Blattkeim und Wurzelkeim des Erdnussamens besteht, wird in einigen Oelfabriken von den Samen abgetrennt, ehe man letztere verarbeitet<sup>4)</sup>. Mit grosser Leichtigkeit konnten wir aus diesem Material eine beträchtliche Quantität Rohrzucker gewinnen; aus 1 Kgr. erhielten wir ca. 8 gr. reiner Rohrzuckerkrystalle.

Eine wässrige Lösung derselben, die in 10 ccm. 1,00 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr  $38,65^{\circ}$  S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +66,9^{\circ}$ .

Die Krystalle gaben alle oben erwähnten Reactionen.

h) Samen der gelben Lupine (*Lupinus luteus*).

Zwei verschiedene Muster dieser Samen wurden mit negativem Resultat auf Rohrzucker untersucht.

<sup>1)</sup> Landw. Vers.-Stat., Bd. 39, S. 270.

<sup>2)</sup> Monatshefte für Chemie, 7, S. 76.

<sup>3)</sup> Neue Zeitschr. für Rübenzucker-Industrie, 17, S. 206.

<sup>4)</sup> Wir erhielten einige Kgr. dieses Materials in vorzüglicher Qualität aus der Niederländischen Oelfabrik in Delft.

i) Samen des Hanfs (*Cannabis sativa*).

Aus 1,5 Kgr.<sup>1)</sup> erhielten wir ca. 4 gr. reiner Rohrzuckerkrystalle, welche die oben angegebenen Eigenschaften besaßen.

Eine wässrige Lösung derselben, welche in 10 ccm. 1,0116 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr 39° S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +66,7^\circ$ .

Neben dem Rohrzucker fand sich ein in Alkohol schwerer lösliches Kohlenhydrat vor (vgl. darüber Angaben, die früher gemacht worden sind<sup>2)</sup>). Es schien auch noch ein Kohlenhydrat vorhanden zu sein, welches in Weingeist leichter löslich war als Rohrzucker; denn die aus der Mutterlauge des Rohrzuckers gewonnenen Krystalle zeigten eine höhere spec. Drehung ( $[\alpha]_D = 71,4^\circ$ ).

k) Samen der Sonnenblume (*Helianthus annuus*).

Aus 500 gr. der entschälten Samen erhielten wir 0,7 gr. reiner Rohrzuckerkrystalle, welche die oben erwähnten Reactionen gaben.

Eine wässrige Lösung derselben, welche in 10 ccm. 0,6665 gr. Substanz enthielt, drehte im 100 mm.-Rohr 12,9° S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +66,96^\circ$ .

Auch hier war eine in Alkohol schwerer lösliche kohlenhydratartige Substanz neben Rohrzucker vorhanden.

l) Samen des Kaffees (*Coffea arabica*).

Ueber das Vorkommen von Rohrzucker im Kaffee liegen schon Angaben von Stenhouse, Graham und Campbell<sup>3)</sup>, sowie von Ewell<sup>4)</sup> vor. Diese Angaben konnten wir be-

<sup>1)</sup> Vor der Extraction mit Alkohol wurden diese Samen aber durch Behandlung mit Aether vom Fett fast vollständig befreit. Ebenso geschah es bei den Sonnenblumen.

<sup>2)</sup> Landw. Versuchsstat., Bd. 43, S. 147.

<sup>3)</sup> Chem. Soc. Qu. J. 9, S. 33; Gmelin, Handb. d. Chemie, Bd. 7, S. 676.

<sup>4)</sup> Americ. Chem. Journ. (1892), 14, S. 473; Chem.-Zeit. 1892, S. 359.

stätigen; wir erhielten aus 250 gr. gepulverter Kaffeebohnen 2,5 gr. Rohrzucker.

Eine wässrige Lösung desselben, welche in 10 chem. 0,4852 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr  $18,5^{\circ}$  S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +65,9^{\circ}$ .

Daneben fand sich ein in Weingeist schwerer lösliches Kohlenhydrat vor; dasselbe lieferte bei der Oxydation mit Salpetersäure keine Schleimsäure<sup>1)</sup>.

Ausser in den von uns oben genannten Objecten wurde der Rohrzucker noch durch Andere in den Samen der Gerste (*Hordeum distichum*<sup>2)</sup>), des Mais (*Zea Mays*<sup>3)</sup>), der Ackerbohne (*Vicia Faba* oder *Faba vulgaris*<sup>4)</sup>), der Schminkebohne (*Phaseolus vulgaris*<sup>5)</sup>), des Hasels (*Corylus Avellana*), des Wallnussbaums (*Juglans regia*) und der Mandel (*Amygdalus communis*<sup>6)</sup>) nachgewiesen.

Interessant ist die Thatsache, dass bei den Weizenkörnern der Rohrzucker im Keim localisirt ist. Aus letzterem konnten wir, wie aus den oben von uns gemachten Angaben zu ersehen ist, leicht eine beträchtliche Quantität der genannten Zuckerart abscheiden, was vollständig mit dem früher schon von Richardson und Crampton (loc. cit.) gemachten Angaben übereinstimmt; aus weissem Weizenmehl dagegen, welches wahrscheinlich aus entkeimten Weizenkörnern<sup>7)</sup> dargestellt war, vermochten wir dagegen Rohrzucker nicht zu isoliren. Auch bei den Erdnüssen lieferten Blatt- und Wurzelkeim eine beträchtliche Menge von Rohrzucker, doch haben wir bis jetzt nicht untersucht, ob die übrigen Theile des

<sup>1)</sup> Vrgl. darüber noch die Mittheilung von E. Schulze, Chem.-Ztg., 1893, Nr. 70.

<sup>2)</sup> O. Sullivan, Chem. Soc., 1886, I, S. 58.

<sup>3)</sup> Washburn und Tollens, Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 22, S. 1047, sowie Journ. f. Landw., Bd. 37, S. 503.

<sup>4)</sup> W. Maxwell, Landw. Versuchsstat., Bd. 36, S. 15.

<sup>5)</sup> Derselbe, Americ. Chem. Journ. 12, S. 265.

<sup>6)</sup> Pelouze, Compt. rend. 40, S. 608.

<sup>7)</sup> Bekanntlich werden die Weizenkörner behufs der Herstellung von feinem Weizenmehl entkeimt, weil das Mehl dadurch haltbarer wird.

Embryos ärmer an Rohrzucker sind. Auf die physiologische Rolle, welche der Rohrzucker in den Samen spielt, kommen wir weiter unten zurück.

### B. Samenhülsen.

Von solchen haben wir nur die grünen Samenhülsen nicht ausgereifter Erbsen (*Pisum sativum*) untersucht. Dieselben wurden, ohne vorher getrocknet zu werden, möglichst fein zerhackt und mit 95 proc. Weingeist in der Wärme ausgezogen, der weingeistige Extract wurde auf Rohrzucker wie oben angegeben verarbeitet. 3 Kgr. der Hülsen lieferten ungefähr 20 gr. Rohrzucker, welcher schon nach einmaligem Umkrystallisiren völlig rein war, wie die Untersuchung im Polarisations-Apparat zeigte.

Eine wässrige Lösung, welche in 10 ccm. Wasser 0,5602 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr  $21,6^{\circ}$  S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +66,7^{\circ}$ .

Auch hier liess sich eine in Alkohol schwerer lösliche kohlenhydratartige Substanz neben dem Rohrzucker nachweisen, doch haben wir dieselbe nicht weiter untersucht.

### C. Etiolirte Keimpflanzen.

a) Keimpflanzen der gelben Lupine (*Lupinus luteus*).

Ueber den Nachweis des Rohrzuckers in diesem Object hat der Eine von uns schon vor einer Reihe von Jahren Mittheilungen gemacht<sup>1)</sup>. Der Rohrzucker wurde in diesem Falle nicht nur durch seine Reactionen und sein specifisches Drehungsvermögen, sondern auch durch eine von Herrn Dr. C. Schall ausgeführte krystallographische Untersuchung identificirt. Aus 800 gr. lufttrockener 6 tägiger Keimlinge wurde ungefähr 3 gr. Rohrzucker erhalten.

b) Keimpflanzen der Sonnenblume (*Helianthus annuus*).

Aus 700 gr. lufttrockener etiolirter Keimpflanzen wurde 1,5 gr. reiner Rohrzuckerkrystalle erhalten, welche die oben

<sup>1)</sup> Landw. Versuchsstat., Bd. 36, S. 473, sowie Ber. d. D. Botan. Gesellsch., Bd. 7, S. 280.

erwähnten Reactionen gaben. Die Untersuchung im Polarisations-Apparat gab folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, welche in 10 ccm. 0,7413 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr  $28,5^{\circ}$  S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +66,5^{\circ}$ .

Auch hier fand sich neben dem Rohrzucker ein anderes durch Strontian fällbares Kohlenhydrat vor; infolge davon gab der Rohrzucker erst nach wiederholtem Umkrystallisiren bei Untersuchung im Polarisations-Apparat ein genau stimmendes Resultat<sup>1)</sup>

c) Keimpflanzen der Wicke (*Vicia sativa*).

Die Untersuchung dieses Objectes wurde in unserem Laboratorium durch Herrn Dm. Prianischnikow ausgeführt<sup>2)</sup>. Es war in diesem Falle leicht, aus dem Strontian-niederschlag Rohrzucker in reinem Zustande und in erheblicher Quantität zu gewinnen. Die Untersuchung im Polarisations-Apparat gab folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm. 0,2564 gr. Substanz enthielt, drehte im S.-V. Apparate im 200 mm.-Rohr  $9,7^{\circ}$  nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +65,5^{\circ}$ .

Die Krystalle gaben die Rohrzucker-Reactionen.

d) Etiolirte Keime der Kartoffel (*Solanum tuberosum*).

Die zur Untersuchung verwendeten etiolirten Keime hatten sich an Kartoffelknollen gebildet, welche in einem Keller lagerten. Aus solchen Keimen ist früher schon durch E. Schulze und Th. Seliwanoff ein Kohlenhydrat isolirt worden, welches nach seinen Reactionen höchst wahrscheinlich Rohrzucker war<sup>3)</sup>. Wir haben dasselbe in etwas grösserer Quantität dargestellt und seine Identität mit der genannten Zuckerart ausser Zweifel gesetzt. Die Untersuchung im Polarisations-Apparat gab folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, welche in 10 ccm. 0,5333 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr  $20,3^{\circ}$  S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +65,9^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Vgl. Landw. Versuchsstat., Bd. 43, S. 172.

<sup>2)</sup> Landw. Versuchsstat., Bd. 45, S. 262.

<sup>3)</sup> Landw. Versuchsstat., Bd. 34, S. 414.

Was die Ausbeute betrifft, so erhielten wir aus 2 Kgr. lufttrockener Substanz ca. 4 gr. reiner Rohrzuckerkrystalle. Neben dem letzteren fand sich in beträchtlicher Quantität eine andere nicht näher untersuchte kohlenhydratartige Substanz vor.

Ueber das Vorkommen von Rohrzucker in Keimpflanzen sind auch von Anderen schon Angaben gemacht worden, so von Kühnemann<sup>1)</sup>, welcher diesen Zucker in gekeimtem Weizen und gekeimter Gerste (Malz) nachwies; ebenso fanden ihn auch Sullivan (loc. cit.), sowie Brown und Morris<sup>2)</sup> im Malz.

#### D. Grüne Pflanzen, Blätter und oberirdische Stengel.

##### a) Roggenpflanzen (*Secale cereale*).

Die zur Untersuchung verwendeten Pflanzen wurden in dem Vegetationsstadium dem Felde entnommen, in welchem die Blüthe beendigt ist und die Ausbildung der Samen beginnt. Sie wurden sowohl von den Wurzeln wie von den Ähren befreit, sodann zerkleinert und in der Wärme mit Weingeist extrahirt. Aus 800 gr. frischer Pflanzen erhielten wir ca. 1 gr. Rohrzuckerkrystalle, welche die oben erwähnten Reactionen gaben. Die Untersuchung im Polarisations-Apparate gab folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, die in 10 cbcm. 0,5407 gr. enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr 20,3° nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +64,95^\circ$ .

Neben dem Rohrzucker erhielten wir aus dem Strontian-niederschlage ein in Weingeist weit schwerer lösliches Kohlenhydrat, welches wir als Secalose bezeichnen wollen. Ueber die Resultate, die bei Untersuchung desselben erhalten wurden, machen wir weiter unten noch nähere Mittheilungen.

##### b) Pflanzen der Wicke (*Vicia sativa*).

Zur Untersuchung dienten ganz junge Wickenpflanzen, welche nur ein Alter von 6 Wochen besaßen. Aus 500 gr. lufttrockener Pflanzen erhielten wir einige Krystalle, deren Quantität für die Untersuchung im Polarisations-Apparat nicht

<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Gesellsch., Bd. 8, S. 202 und Bd. 9, S. 1385.

<sup>2)</sup> Lintner, Handb. der landw. Gewerbe, Spiritusfabrik., S. 206.

ausreichte. Dass aber Rohrzucker vorlag, darf wohl daraus geschlossen werden, dass die Krystalle die in der Einleitung angegebenen Reactionen des Rohrzuckers gaben.

c) Kartoffelpflanzen (*Solanum tuberosum*).

Aus 1,5 Kgr. frischer Kartoffelpflanzen, welche während der Blüthe dem Felde entnommen waren, erhielten wir eine kleine Quantität von Krystallen. Zur Untersuchung im Polarisations-Apparat genügte die Quantität derselben nicht, da es aber harte süssschmeckende Krystalle waren, welche die in der Einleitung für Rohrzucker angegebenen Reactionen gaben, so darf man wohl den Schluss ziehen, dass Rohrzucker vorlag.

d) Junge Blätter der Erle (*Alnus*).

Dieselben wurden in frischem Zustande zerkleinert und sodann mit Weingeist ausgekocht. Aus 500 gr. dieser Blätter erhielten wir 1,5 gr. reiner Rohrzuckerkrystalle; die Untersuchung im Polarisations-Apparat gab folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm. 0,8793 gr. Substanz enthielt, drehte im Polarisations-Apparat  $33,5^{\circ}$  S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +65,9^{\circ}$ .

Die Krystalle gaben die Rohrzucker-Reactionen. Anfangs war der Rohrzucker durch eine andere in Nadeln krystallisirende Substanz verunreinigt; dieselbe war jedoch viel schwerer löslich in Weingeist und krystallisirte daher zuerst aus, während der Zucker in Lösung blieb. Die Quantität, in welcher wir diese Substanz erhielten, reichte zu einer vollständigen Untersuchung nicht hin; doch haben wir constatirt, dass sie nach dem Kochen mit verdünnter Säure die Fehling'sche Lösung reducirte und dass sie weder die Lävulose- noch die Pentosen-Reaction gab. Es ist möglich, dass diese sehr leicht krystallisirende Substanz ein Glucosid war; sie besass einen bitteren Geschmack.

e) Blätter der Haselstaude (*Corylus Avellana*).

Dieselben wurden in frischem Zustande mit Weingeist ausgekocht. Aus ca. 1 Kgr. erhielten wir einige gut aus-

gebildete Krystalle, deren Menge für die Untersuchung im Polarisationsapparat nicht hinreichte, welche aber die in der Einleitung angegebenen Reactionen gaben und daher wohl für Rohrzucker erklärt werden können.

Mit negativem Resultat haben wir noch folgende, unter diese Rubrik gehörende Objecte untersucht: Blattknospen und Blätter des Ahorns (*Acer*), der Esche (*Fraxinus ornus*), der Buche (*Fagus silvestris*) und der Eiche (*Quercus robur*), sowie junge Nadeln der Fichte (*Picea excelsa*) und der Weisstanne (*Abies pectinata*). Alle bei Verarbeitung dieser Objecte erhaltenen Strontianniederschläge lieferten aber bei der Zerlegung mittelst Kohlensäure Substanzen, die nach ihrer Invertirbarkeit mit Säuren und nach ihrem sonstigen Verhalten als Kohlenhydrate angesehen werden können, meistens waren sie schwer löslich in heissem Alkohol und blieben daher als syrupöse Massen zurück, wenn die bei Zerlegung der Strontian-niederschläge erhaltenen Flüssigkeiten eingedunstet und die Verdampfungsrückstände mit kochendem Weingeist behandelt wurden; die Syrupe waren in der Regel stark braun gefärbt. Es ist sehr wohl möglich, dass alle diese Objecte etwas Rohrzucker enthielten, dass aber die Quantität desselben zu gering war, um ihn isoliren und in Krystallen gewinnen zu können. Von jenen anderen Kohlenhydraten löst sich stets etwas in kochendem Weingeist auf; dunstet man nun die weingeistige Lösung ein, so kann der Rohrzucker, falls er sich nur in geringer Menge vorfindet, durch die Beimengungen am Krystallisiren verhindert werden. Ein negatives Resultat berechtigt also noch nicht zu der Schlussfolgerung, dass in den bezüglichen Objecten der Rohrzucker völlig gefehlt hat. Dazu kommt noch, dass die bei Verarbeitung von Blättern und Blattknospen erhaltenen meistens sehr stark gefärbten Strontianniederschläge in der Regel auch noch andere Verunreinigungen zu enthalten scheinen, welche der Reindarstellung der darin sich vorfindenden Kohlenhydrate hinderlich sind.

Uebrigens ist noch darauf aufmerksam zu machen, dass bei Untersuchung der Blätter auf Rohrzucker nicht nur das Vegetationsstadium derselben, sondern auch die Tageszeit, in welcher sie eingesammelt werden, von Einfluss sein kann. So fand z. B. Aimé Girard<sup>1)</sup> in Rübenblättern (*Beta vulgaris*) gegen Abend weit grössere Mengen eines löslichen invertirbaren Kohlenhydrats vor, als in den am Morgen gesammelten Blättern; es war uns leider nicht möglich, diesem Umstande bei unserer Untersuchung Rechnung zu tragen.

In folgenden, in diese Rubrik gehörenden Objecten ist früher schon Rohrzucker nachgewiesen worden: Im Zuckerrohr (*Saccharum officinarum*), in der Zuckerhirse (*Sorghum saccharatum*<sup>2)</sup>), im Zuckerahorn (*Acer saccharum*<sup>3)</sup>), in einer Javanesischen Palme (*Saguerus Rumphii*<sup>3)</sup>), in der Arenga-Palme (*Arenga saccharifera*), in den Stengeln des Mais (*Zea Mays*<sup>4)</sup>), in den Blättern der Linde (*Tilia europaea*<sup>5)</sup>), des Weinstocks (*Vitis vinifera*<sup>6)</sup>) und der Kartoffel (*Solanum tuberosum*<sup>6)</sup>).

Auch noch bei *Acer pseudoplatanus*, bei *Betula*, bei *Juglans alba* und bei *Tilia europaea* soll Rohrzucker im Stamm, bezw. im Frühlingsaft, vorkommen<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 97, S. 1305.

<sup>2)</sup> Jackson, Compt. rend. 46, S. 55; Gossmann, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 104, S. 335.

<sup>3)</sup> Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3], 55, S. 286; daselbst auch eine Angabe über den Zucker aus *Sorghum*.

<sup>4)</sup> Soubeiran und Biot, Compt. rend. 15, S. 523. Obwohl die in diesem Falle zum Nachweis des Rohrzuckers verwendete Methode nicht ganz einwurfsfrei ist, kann doch über das Vorhandensein dieses Zuckers in den Maisstengeln kein Zweifel obwalten, da man ihn daraus an manchen Orten im Grossen darstellt. Hinzuweisen ist hier noch auf die Beobachtung, dass sich Rohrzucker in den Maisstengeln anhäuft, wenn man die weibliche Blüthe entfernt.

<sup>5)</sup> Boussingault, Compt. rend. 74, S. 87. Der Rohrzucker wurde in dem aus den Blättern ausgeschwitzten Honigthau nachgewiesen; doch erklärt Boussingault, dass derselbe aus den Blättern stamme.

<sup>6)</sup> Kayser. Landw. Versuchsst., Bd. 29, S. 661. Vgl. in Betreff der Blätter von *Vitis vinifera* auch Petit, Compt. rend. 77, S. 944, sowie Roos und Thoms, ebendasselbst, 114, S. 593.

<sup>7)</sup> M. vgl. Gmelin's Handbuch der Chemie, Bd. 7, S. 676.

### E. Wurzeln, Rhizome, Knollen und Zwiebeln.

Von Objecten dieser Art sind von uns nur unreife Kartoffelknollen<sup>1)</sup>, Wurzeln der Mohrrübe (*Daucus Carota*<sup>2)</sup> und Knollen der Zwiebel (*Allium Cepa*) untersucht worden, wobei wir Rohrzucker nur aus den beiden ersteren Objecten erhielten. Der aus den unreifen Kartoffelknollen abgeschiedene Rohrzucker wurde ausser durch seine Reactionen noch durch eine von Herrn Dr. C. Schall in Zürich ausgeführte krystallographische Untersuchung identificirt. Den Zucker aus den Mohrrüben identificirten wir durch eine Untersuchung im Polarisations-Apparat:

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm. 1,0 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr 30,1° nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +67,5^\circ$ .

Der bei Verarbeitung der Zwiebel erhaltene Strontian-niederschlag lieferte keinen Rohrzucker, dagegen eine beträchtliche Quantität eines anderen invertirbaren Kohlenhydrats; dasselbe liess sich aus der wässrigen Lösung durch Weingeist ausfällen.

Rohrzucker ist früher schon gefunden worden in den Wurzeln von *Beta vulgaris*, *Angelica archangelica*<sup>3)</sup>, *Rubia Tinctorum*<sup>4)</sup>, *Ipecacuanha*<sup>5)</sup>, *Scopolia carniolica*<sup>6)</sup>, sowie in den Knollen von *Helianthus tuberosus*<sup>7)</sup> und von *Batatas edulis*<sup>8)</sup>.

Ausserdem finden sich noch Angaben über das Vorkommen von Rohrzucker in den Wurzeln von *Chaerophyllum*

1) Vgl. E. Schulze und Th. Seliwanoff, Landw. Versuchsstat. Bd. 34, S. 403.

2) Aus den Mohrrüben hat auch C. Schmidt (Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 83, S. 325) Rohrzucker abgeschieden; doch ist daselbst nicht angegeben, wie der Zucker identificirt wurde.

3) Buchner, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 42, S. 227.

4) Stein, Journ. f. pr. Chem., Bd. 107, S. 444.

5) Merck's Jahresbericht für 1891, sowie Arch. f. Pharm., Bd. 229, S. 169.

6) Schmidt, Apoth.-Zeitung, 1894, S. 96.

7) Dubrunfant, Compt. rend. 64, S. 765.

8) Stone, Ber. d. D. Chem. Gesellsch., Bd. 23, S. 1406.

bulbosum, Cichorium Intybus, Leontodon taraxacum, Sium Sisarum und Pastinaca<sup>2</sup>sativa<sup>1</sup>), doch wissen wir nicht bestimmt, ob aus diesen Objecten der Rohrzucker isolirt und mit Sicherheit nachgewiesen worden ist.

### F. Blüten und Blüthentheile.

#### a) Blütenknospen der Birne (*Pyrus communis*).

Zur Untersuchung dienten noch ungeöffnete Blütenknospen der Birne, welche im April gesammelt waren, sie wurden getrocknet und sodann mit Weingeist ausgekocht; aus 500 gr. lufttrockenem Material erhielten wir 1 gr. reiner Rohrzuckerkrystalle; die Untersuchung im Polarisationsapparat gab folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, welche in 10 ccm. 0,4137 gr. Substanz enthält, drehte im 200 mm.-Rohr  $15,9^{\circ}$  S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_{\text{D}} = +66,5^{\circ}$ .

Die Krystalle gaben die Rohrzucker-Reactionen. Daneben fand sich eine leicht krystallisirende Substanz vor, welche leichter in Alkohol löslich war als der Rohrzucker und demnach beim Auskrystallisiren desselben in die Mutterlauge überging. Ihre wässrige Lösung war stark linksdrehend, sie reducirte nach dem Kochen mit Säuren die Fehling'sche Lösung und gab weder die Lävulose, noch die Pentosenreaction. Da sie bitteren Geschmack besass, so ist es möglich, dass ein Glycosid vorlag.

#### b) Blütenstaub des Hasels (*Corylus Avellana*) und der Kiefer (*Pinus silvestris*).

Diese Objecte sind von A. v. Planta<sup>2</sup>) in unserem Laboratorium untersucht und es ist in denselben eine reichliche Menge von Rohrzucker gefunden worden. Wir verweisen auf die betreffenden Abhandlungen.

c) Im Nectar der Blüten scheint Rohrzucker neben Glucose in grosser Verbreitung vorzukommen; man hat ihn

<sup>1</sup>) Vgl. Gmelin's Handb. d. Chemie, Bd. 7, S. 675.

<sup>2</sup>) Landw. Versuchsst., Bd. 31, S. 105 und Bd. 32, S. 222.

daraus mehrfach in Krystallen abgeschieden, so z. B. bei *Cactus Ackermanni* und *C. speciosus*, bei *Rhododendron ponticum*, bei *Fuchsia*, *Mirabilis*, *Helleborus niger* und *Agave americana*<sup>1)</sup>.

### G. Früchte.

Dass sehr viele Samen Rohrzucker enthalten, ist von uns weiter oben gezeigt worden; es liegen aber auch sehr viele Angaben über einen Rohrzuckergehalt des Fruchtfleisches bzw. des Saftes der Früchte vor und zwar für folgende Objecte: Apfel (*Pyrus Malus*), Birne (*Pyrus communis*), Mirabelle und Reineclaude (*Prunus*), Orange (*Citrus aurantium*), Citrone (*Citrus Limonum*), Pfirsich (*Persica*), Aprikose (*Armeniaca*), Himbeere (*Rubus idaeus*), Ananas (*Ananassa sativa*), Melone (*Cucumis Melo*<sup>2)</sup>), Dattel (*Phönix dactylifera*<sup>3)</sup>), Banane (*Musa*<sup>4)</sup>), Johannisbrot (*Ceratonia siliqua*<sup>5)</sup>) und Kentucky'sche Kaffeenuß (*Gymnocladus canadensis*<sup>6)</sup>).

Im Anschluss an die von uns im Vorigen gemachten Angaben sei noch erwähnt, dass die Quantität, in welcher wir den Rohrzucker aus den von uns untersuchten Objecten erhielten, in den meisten Fällen eine geringe war, wie schon aus den für die einzelnen Objecte von uns gemachten Angaben im Allgemeinen zu ersehen ist. Doch müssen wir

<sup>1)</sup> Braconnot (Journ. f. pr. Chem. [1], Bd. 30, S. 363, sowie Journ. de Chimie médicale 9, Nr. 1) führt achtzehn Pflanzen auf, aus deren Nectar er Krystalle abscheiden konnte, welche dem Rohrzucker glichen. M. vgl. auch Jäger, Tiedemann's Zeitschrift für Phys. 2, S. 173 (Citat bei Gmelin), ferner Bonnier, les nectaires, étude critique anatomique et physiologique, Paris 1879, und A. von Planta, über die Zusammensetzung einiger Nectar-Arten, diese Zeitschrift, Bd. 10, S. 225.

<sup>2)</sup> In Betreff der ersten elf Objecte vgl. m. Buignet, Compt. rend. 51, S. 894, Berthelot und Buignet, ebendasselbst, 51, S. 1094, Kulisch, Landw. Jahrbücher, Bd. 19, S. 109, und Petit, Compt. rend. 69, S. 988.

<sup>3)</sup> Banastre, Journ. pharm. 18, S. 725.

<sup>4)</sup> Avequin, ebendasselbst, 24, S. 556.

<sup>5)</sup> Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3] 55, S. 286.

<sup>6)</sup> Stone und Test, Americ. chem. J. 15, S. 660; Chem. Centralbl. 1894, S. 201.

darauf aufmerksam machen, dass die wirklich vorhandene Rohrzuckermenge ohne Zweifel die von uns erhaltene Ausbeute beträchtlich überstieg. Abgesehen davon, dass beim Kochen der weingeistigen Extracte mit Strontianhydrat ohne Zweifel nicht die ganze in den Extracten vorhandene Rohrzuckermenge in die Niederschläge eingeht, ist begreiflicher Weise auch die Trennung des Rohrzuckers von den anderen durch Strontian mit ausgefällten Kohlenhydraten in der Regel mit beträchtlichen Verlusten verbunden.

Es wäre uns erwünscht gewesen, neben dem qualitativen Nachweis des Rohrzuckers in den von uns untersuchten Objecten auch quantitative Bestimmungen desselben ausführen zu können, leider aber gibt es dafür keine allgemein brauchbare Methode. Wir kommen auf diesen Punkt weiter unten noch einmal zurück.

## **II. Ueber lösliche Kohlenhydrate, welche den Rohrzucker in den Pflanzen begleiten.**

Wie schon in der Einleitung erwähnt worden ist, erhielten wir bei Zerlegung der Strontianniederschläge fast ausnahmslos neben Rohrzucker noch andere Substanzen, welche nach dem Kochen mit verdünnter Säure die Fehling'sche Lösung reducirten. Einige von ihnen schienen zu den Glucosiden zu gehören (man vgl. z. B. die oben bei den Blättern von *Alnus* und den Blütenknospen von *Pyrus* gemachten Angaben); die meisten dieser Stoffe zeigten aber ein Verhalten, wie es den früher wohl als «Dextrinartige Kohlenhydrate» bezeichneten, heute zu den löslichen Polysacchariden gerechneten Stoffen zukommt. Sie waren leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Weingeist und aus der wässrigen Lösung durch Weingeist fällbar. Durch mehrmaliges Ausfällen mittelst Weingeist gereinigt und sodann über Schwefelsäure getrocknet, bildeten sie theils weisse, theils gelbgefärbte zerreibliche Massen, welche entweder geschmacklos waren oder einen schwach süsslichen Geschmack besaßen. Ihre wässrigen Lösungen erwiesen sich, soweit sie darauf geprüft worden sind, als optisch activ. Nach dem Kochen mit ver-

dünnter Schwefel- oder Salzsäure reducirten sie, wie oben schon bemerkt worden ist, die Fehling'sche Lösung; einige von ihnen gaben bei der Oxydation durch verdünnte Salpetersäure Schleimsäure, z. B. diejenigen, welche aus den Samen von *Pisum sativum* und *Soja hispida* erhalten wurden.

Da die Quantität, in welcher man diese Stoffe neben dem Rohrzucker erhält, in vielen Fällen eine recht beträchtliche ist, so bieten dieselben noch einen reichen Stoff für weitere Untersuchungen dar; doch ist es begreiflicher Weise nicht immer leicht, sie rein darzustellen, auch ist es häufig mit Schwierigkeiten verbunden, ein sicheres Urtheil darüber zu fällen, ob man einheitliche Substanzen unter Händen hat oder nicht. Theils mit Rücksicht auf diese Umstände, theils wegen Mangel an Zeit haben wir uns bis jetzt darauf beschränkt, nur zwei dieser Stoffe eingehend zu untersuchen, nämlich ein im ruhenden Keim des Weizenkorns neben Rohrzucker vorkommendes Kohlenhydrat, das sich als Raffinose (Melitose) erwies und eine aus Roggenpflanzen dargestellte Substanz, welche wir in einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> als  $\beta$ -Lävulin bezeichnet haben, weil sie mit dem von verschiedenen Autoren beschriebenen Lävulin grosse Aehnlichkeit zu haben schien; wir ziehen es jetzt aber vor, ihr einen besonderen Namen zu geben und wollen sie Secalose nennen.

a) Raffinose (Melitose oder Melitriose) aus dem ruhenden Keim von *Triticum vulgare*.

Die Trennung derselben von dem sie begleitenden Rohrzucker geschah in folgender Weise: Die bei Zerlegung des Strontianniederschlags erhaltene Flüssigkeit wurde zum Syrup eingedunstet, letzterer sodann wiederholt mit nicht zu grossen Quantitäten kochenden Weingeist behandelt, wobei der Rohrzucker grösstentheils in Lösung ging. Es blieb ein starker syrupöser Rückstand, dessen wässrige Lösung durch Versetzen mit Ammoncarbonat vom gelösten Strontian befreit und zur Entfärbung mit Thierkohle behandelt, hierauf durch

<sup>1)</sup> Ber. d. D. Chem. Ges., Bd. 27, S. 65 und 3525.

Eindunsten concentrirt und nun mit absolutem Alkohol vermischt wurde. Dabei entstand eine starke Fällung, welche durch Wiederauflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol gereinigt wurde. Das in solcher Weise gewonnene Product, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine weisse zerreibliche Masse bildete, war ohne Zweifel noch keine einheitliche Substanz. Wir krystallisirten es zuerst aus verdünntem Weingeist und dann aus Wasser um. Die so erhaltene krystallisirte Substanz glich im Aussehen einem aus Baumwolle-Samen dargestellten Raffinosepräparat und zeigte folgende Eigenschaften: Sie reducirte die Fehling'sche Lösung erst nach dem Erhitzen mit einer Säure; mit Resorcin und Salzsäure gab sie die sogenannte Lävulosereaction. Die Untersuchung im Polarisations-Apparat, für welche ein wiederholt umkrystallisirtes und sodann an der Luft getrocknetes Präparat verwendet wurde, gab folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, welche in 10 ccm. 1 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr  $61^{\circ}$  S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +105,5^{\circ}$ ,

während für Raffinose bekanntlich ein spec. Drehungsvermögen von  $+104,5^{\circ}$  angegeben wird. Beim Erhitzen mit Salpetersäure lieferte diese Substanz Schleimsäure, deren Schmelzpunkt bei  $211^{\circ}$  gefunden wurde. Wir bestimmten die Schleimsäure-Ausbeute unter Befolgung der von Tollens<sup>1)</sup> gegebenen Vorschriften und fanden dabei, dass 3,08 gr. Substanz 0,6830 gr. = 22,2% Schleimsäure lieferten, während man aus Raffinose nach Tollens 22—23% Schleimsäure erhält. Die Trennung der Raffinose vom Rohrzucker gelang uns später in noch einfacherer Weise; als wir nämlich die bei Zerlegung des Strontianniederschlags erhaltene Lösung zum Syrup eindunsteten und letzteren einige Monate lang der Ruhe überliessen, erfolgte darin eine reichliche Ausscheidung von Krystallen. Wir trennten dieselben durch Aufstreichen auf eine Thonplatte von der syrupösen Mutterlauge und krystallisirten sie sodann zuerst aus verdünntem Weingeist und dann aus Wasser um. Das so erhaltene Product zeigte die oben angegebenen Reac-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem., Bd. 232, S. 186.

tionen und lieferte bei der Untersuchung im Polarisations-Apparate folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, die in 20 cbcm. 1,3390 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr  $40,3^{\circ}$  S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +104^{\circ}$ .

Der Raffinose-Gehalt der Weizenkeime ist kein unbedeutlicher; bei Anwendung des zuletzt beschriebenen Trennungsverfahrens erhielten wir aus 1,5 Kgr. Keime ungefähr 50 gr. krystallisirte Raffinose.

C. Richardson und C. A. Crampton (loc. cit.) vermutheten das Vorhandensein von Raffinose in den von ihnen untersuchten Weizenkeimen, konnten aber aus denselben das genannte Kohlenhydrat nicht zur Abscheidung bringen.

#### b) Ueber Secalose ( $\beta$ -Lävulin).

Als Material zur Darstellung dieses Kohlenhydrats dienten uns, wie weiter oben schon angegeben worden, grüne Roggen-Pflanzen. Wir haben solche Pflanzen in zwei Sommern (1893 und 1894) untersucht. Im ersten Sommer wurden die Pflanzen unmittelbar nach Beendigung der Blüthe dem Felde entnommen; die im Sommer 1894 untersuchten Pflanzen gehörten einem etwas weiter vorgeschrittenen Vegetationsstadium an. Die Pflanzen wurden von den Wurzeln und von den Aehren befreit. Dann wurden sie zerkleinert und in frischem Zustande mit Weingeist ausgekocht. Anfangs verwendeten wir 95 proc. Weingeist, da es sich zunächst um die Gewinnung des Rohrzuckers handelte; später aber, nachdem sich herausgestellt hatte, dass das den Rohrzucker begleitende Kohlenhydrat in starkem Weingeist schwer löslich war, wurde 70 proc. Weingeist für die Extraction verwendet.

Die Trennung der Secalose von dem daneben vorhandenen Rohrzucker geschah in folgender Weise: Wir dunsteten die bei Zerlegung des Strontianniederschlags erhaltene Flüssigkeit zum Syrup ein und behandelten letzteren wiederholt mit kochendem 95 proc. Weingeist, wobei der Rohrzucker grösstentheils in Lösung ging; neben demselben löste sich ohne Zweifel auch etwas Secalose auf. Es blieb ein starker, schwach braun gefärbter syrupöser Rückstand, welcher in Wasser gelöst

wurde. Die Lösung behandelten wir zur Entfernung von gelöstem Strontian mit etwas Ammoncarbonat und entfärbten sie sodann mittelst Thierkohle. Die fast völlig farblose Flüssigkeit wurde hierauf durch Eindunsten concentrirt und sodann unter beständigem Umrühren in absoluten Alkohol gegossen. Es entstand eine weisse flockige Fällung, welche von der weingeistigen Mutterlauge getrennt und sodann durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mittelst Alkohols gereinigt wurde.

Anfangs glaubten wir, dass es auf diesem Wege leicht gelinge, die Secalose völlig vom Rohrzucker zu befreien. Später aber fanden wir, dass es keineswegs der Fall ist; ein in der beschriebenen Weise im Jahre 1893 dargestelltes Secalosepräparat schloss ohne Zweifel noch Rohrzucker ein. Wir erkannten dies, als wir im Sommer 1894 die Darstellung wiederholten und dabei ein Präparat von abweichenden Eigenschaften erhielten. Während das Präparat von 1894 als ziemlich stark linksdrehend und sich als widerstandsfähig gegen Invertin erwies, war das Präparat 1893 optisch inactiv und reducirte nach Behandlung mit Invertin die Fehling'sche Lösung. Es lag nahe, zu vermuthen, dass das abweichende Verhalten des zweiten Präparates einer Verunreinigung durch Rohrzucker zuzuschreiben war; und in der That erhielten wir ein in den Eigenschaften mit dem Präparat von 1894 völlig übereinstimmendes Product, als wir das Product von 1893 in der Wärme mehrmals mit 95 proc. Weingeist behandelten und den dabei ungelöst gebliebenen Theil sodann noch durch mehrmaliges Wiederauflösen in Wasser und Wiederausfällen mittelst absoluten Alkohols reinigten. Die völlige Abwesenheit des Rohrzuckers wird dadurch bewiesen, dass bei Behandlung des in der beschriebenen Weise gereinigten Products mit Invertin weder in der Kälte noch in der Wärme Glucosebildung zu bemerken war<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Nach der Behandlung mit Invertin bei 40° war allerdings spurenweise Reduction von Fehling'scher Lösung zu beobachten, doch ist darauf kein Gewicht zu legen, auch die reine Secalose zeigt beim längeren Erhitzen mit Fehling'scher Lösung die gleiche Erscheinung.

Dass wir bei der Darstellung der Secalose im Jahre 1894 leichter ein rohrzuckerfreies Präparat erhielten, ist höchst wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass in den in diesem Jahre verwendeten Roggenpflanzen neben jenem Stoff eine viel geringere Rohrzuckermenge sich vorfand.

Nach den Beobachtungen, die an den in der beschriebenen Weise dargestellten Secalosepräparaten gemacht worden sind, kommen diesem Kohlenhydrat folgende Eigenschaften zu: Es ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich selbst in kochendem Weingeist. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird es durch Weingeist gefällt, wobei es Krystallform anzunehmen vermag. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als kleine durchsichtige Prismen. Doch zeigen nicht alle von uns dargestellten Präparate krystallinische Beschaffenheit; vermuthlich hängt es von der rascheren oder langsameren Ausscheidung, sowie von der Concentration der Behufs der Ausfällung in Alkohol gegossenen Lösung, endlich von der grösseren oder geringeren Reinheit ab, ob sich Krystalle bilden oder nicht. Es ist möglich, dass die Krystalle ein Hydrat der Secalose sind. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildet die durch Alkohol gefällte Secalose eine schneeweisse Masse, welche an feuchter Luft rasch Wasser anzieht; trocknet man sie im Wasserstoff oder Luftstrom, so erleidet sie einen starken Gewichtsverlust, verändert dabei aber ihre Farbe nicht. Mit Resorcin und Salzsäure gibt sie sehr stark die sogenannte Lävulosereaction. Die Fehling'sche Lösung reducirt sie erst nach dem Erhitzen mit einer Säure. Durch Invertin wird sie nicht in Glucose übergeführt. Die Untersuchung im Polarisationsapparat gab folgende Resultate:

1. Secalose, dargestellt 1893. Eine wässerige Lösung, die in 20 cem. 1,9948 gr. wasserfreie Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr  $16,5^\circ$  nach links; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = -28,6^\circ$ .
2. Secalose, dargestellt 1894. Eine wässerige Lösung, die in 10 cem. 1,112 gr. wasserfreie Substanz enthielt, drehte im 100 mm.-Rohr  $9,3^\circ$  nach links; daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = -28,9^\circ$ .

Zur Elementaranalyse diente ein bei  $100^\circ$  im Wasserstoffstrom bis zur Constanz des Gewichtes getrocknetes

Präparat, welches noch 0,86% Asche enthielt; es ergaben sich folgende Resultate:

1. 0,3638 gr. Secalose, aschenfrei in Rechnung gestellt, gaben 0,2164 gr.  $H_2O$  und 0,5690 gr.  $CO_2$  = 6,60% H und 42,64% C.
2. 0,4211 gr. Secalose, aschenfrei in Rechnung gestellt, gaben 0,2480 gr.  $H_2O$  und 0,6600 gr.  $CO_2$  = 6,53% H und 42,74% C.
3. 0,2075 gr. Secalose, aschenfrei in Rechnung gestellt, gaben 0,1780 gr.  $H_2O$  und 0,4796 gr.  $CO_2$  = 6,37% H und 42,54% C.

Diese Resultate sind mit der Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$  vereinbar, passen aber noch besser auf die Formel  $C_{18}H_{32}O_{16}$ , wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet für		Gefunden:		
	$C_{12}H_{22}O_{11}$ :	$C_{18}H_{32}O_{16}$ :	I.	II.	III.
C	42,11	42,86	42,64	42,74	42,54
H	6,43	6,35	6,60	6,53	6,37

Die Secalose ist durch Säuren sehr leicht invertirbar. Als Inversionsproduct vermochten wir nur Fruchtzucker (Lävulose d. Fructose) nachzuweisen. Ueber die Einzelheiten der bezüglichen Versuche ist Folgendes anzugeben: Wir erhitzten ca. 7 gr. wasserfreie Secalose mit 7,6 cbcm.  $H_2SO_4$  vom spec. Gew. 1,156 und 104 cbcm. Wasser eine Stunde lang im Wasserbade auf  $80^\circ$ ; die Flüssigkeit wurde sodann mittelst  $BaCO_3$  von der Säure befreit und im Wasserbade langsam eingedunstet; es resultirte ein Glycosesyrop, welcher mit Resorcin und Salzsäure sehr stark die sogenannte Lävulose-Reaction gab und sich in Wasser zu einer stark linksdrehenden Flüssigkeit löste. In kaltem Weingeist löste es sich bis auf einen geringen Rest und enthielt demnach unveränderte Secalose nicht oder doch nur in höchst geringer Menge. Ein Theil dieses Syrups wurde für die weiter unten beschriebenen Versuche verwendet, den anderen lösten wir in absolutem Alkohol und versetzten die Lösung mit Aether, wobei nur eine geringe Ausscheidung erfolgte. Die nach mehrtägigem Stehen von letzterer abgegossene Flüssigkeit wurde wieder eingedunstet, der Verdampfungsrückstand in Wasser gelöst; 5 cbcm. dieser Lösung gaben nach dem gewichtsanalytischen Verfahren von

Allihn im Mittel 0,149 gr. Glucose<sup>1)</sup>. Bei Untersuchung der gleichen Lösung im Polarisations-Apparat ergab sich eine Drehung von  $-14^{\circ}$  S.-V. bei Anwendung eines 200 mm.-Rohrs. Aus diesen Daten berechnet sich für die in der Lösung enthaltene Glycose ein spec. Drehungsvermögen von  $\alpha_D = -81^{\circ}$ .

Zur Darstellung eines Osazons diente ein Theil des bei der Inversion der Secalose erhaltenen Glucosesyrups (vgl. oben). Derselbe wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin im Wasserbade 10—15 Minuten erhitzt, die dabei entsandene reichliche Ausscheidung abfiltrirt, mit verdünntem Weingeist ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und sodann mit soviel kochendem 80 proc. Weingeist behandelt, dass nur ein Theil in Lösung ging; die Lösung lieferte beim Erkalten Krystalle, welche beim raschen Erhitzen bei  $205^{\circ}$  schmolzen. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte der beim Erhitzen mit Weingeist zurückgebliebene Theil des Osazons. Bekanntlich schmilzt das sowohl aus dem Fruchtzucker, wie aus dem Traubenzucker entstehende Osazon bei  $204^{\circ}$ — $205^{\circ}$ .

Diese Thatsachen berechtigen zu dem Schluss, dass bei der Inversion der Secalose Fruchtzucker (d. Fructose) entstanden war. Die Prüfung auf andere Glucosen ergab ein negatives Resultat.

Das im Vorigen beschriebene Kohlenhydrat zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Irisin, Triticin, Sinistrin und Scyllin<sup>2)</sup>. Doch liegt kein Grund vor, dasselbe für identisch mit einem dieser Kohlenhydrate zu erklären, da die letzteren sämmtlich ein stärkeres Drehungsvermögen besitzen. Auch hat die Elementaranalyse sowohl des Sinistrins wie des Scyllins zu der Formel  $C_6H_{10}O_5$  geführt, welche mit den von uns bei der Analyse der Secalose erhaltenen Zahlen nicht vereinbar ist.

Die Secalose findet sich in den Roggenpflanzen in beträchtlicher Quantität vor. Aus einem Kilogramm frischer

<sup>1)</sup> Der gleiche Glucosegehalt berechnet sich aus dem spec. Gewicht der Flüssigkeit.

<sup>2)</sup> Vgl. in Betreff dieser Stoffe Tollens Handbuch der Kohlenhydrate.

Pflanzen erhielten wir 25—30 gr. dieses Kohlenhydrats. Ob die Secalose auch in anderen Getreidearten sich findet, gedenken wir noch einer Prüfung zu unterwerfen.

Die Thatsache, dass der Rohrzucker in den Pflanzen fast ausnahmslos von anderen durch verdünnte Säuren in Glucose überführbaren Substanzen begleitet ist, erschwert in hohem Grade die quantitative Bestimmung des genannten Zuckers. Wenn man, wie es häufig geschehen ist, den Rohzuckergehalt eines Pflanzensaftes oder Pflanzenextractes aus der Glucose-Menge berechnet, welche beim Erhitzen jener Flüssigkeiten mit Säure sich gebildet hat, so erhält man Zahlen, die nur als zuverlässige bezeichnet werden können, wenn zuvor durch qualitative Untersuchung der bezüglichen Säfte oder Extracte nachgewiesen ist, dass in denselben neben Rohrzucker andere invertirbare Kohlenhydrate entweder völlig fehlen, oder doch nur in sehr geringer Menge sich vorfinden. Ist letzteres nicht der Fall, so liefert jenes Verfahren Resultate, die mit ausserordentlich grossen Fehlern behaftet sein können.

Man könnte freilich meinen, dass die in der beschriebenen Weise erhaltenen Zahlen wenigstens in allen Fällen dem Gesamtgehalt der Untersuchungsobjecte an löslichen invertirbaren Kohlenhydraten annähernd entsprechen und demnach doch von beträchtlichem Werthe wären, aber auch diese Annahme entspricht nicht der Wirklichkeit. Gesetzt z. B., dass in einem Pflanzensaft ein anderes schwerer invertirbares Kohlenhydrat neben dem Rohrzucker sich vorfindet, so wird in dem Moment, in welchem das erstere völlig in Glucose übergeführt ist, schon ein Theil der bei Inversion des Rohrzuckers entstandenen Lävulose durch die Säure zerstört worden sein. Wenn also in einem Pflanzensaft mehrere Kohlenhydrate neben einander sich vorfinden, welche sich nicht gleich schnell invertiren lassen und deren Inversionsproducte ungleiche Widerstandsfähigkeit gegen die zur Inversion verwendeten Säuren

besitzen, so ist es nicht möglich, die Gesamtmenge dieser Kohlenhydrate auf diesem Wege genau zu bestimmen<sup>1)</sup>.

Es liegt auf der Hand, dass man in manchen Fällen die Invertirbarkeit des Rohrzuckers durch das aus Hefe leicht darzustellende Invertin zur quantitativen Bestimmung desselben benutzen kann<sup>2)</sup>; doch kann auch die Anwendung dieses Verfahrens auf Schwierigkeiten stossen, denn durch das Invertin wird, wie oben schon von uns erwähnt worden ist, auch noch aus anderen Kohlenhydraten Glucose gebildet, so z. B. aus Raffinose.

Die Schwierigkeiten, die sich demnach der quantitativen Bestimmung des Rohrzuckers in sehr vielen Fällen entgegenstellen, haben uns verhindert, Versuche zur Bestimmung des Rohrzuckergehaltes der von uns untersuchten Objecte zu machen.

### III. Schlussbetrachtungen nebst Bemerkungen über die Entstehung und über die physiologische Rolle des Rohrzuckers in den Pflanzen.

Ueberblickt man die von Anderen und von uns über das Vorkommen des Rohrzuckers in den Pflanzen gemachten Angaben, so ergibt sich zunächst, dass dieser Zucker in vegetabilischen Objecten in sehr grosser Verbreitung vorkommt. Er findet sich nicht nur in Pflanzen aus sehr vielen Familien, sondern tritt auch in den verschiedensten Pflanzentheilen auf, nämlich in Blättern, Stengeln, Wurzeln und Knollen, Blüthen und Theilen derselben (Blüthenstaub und Nectar), im Fruchtfleisch, in Samen und Samenhülsen. Es ist möglich, dass der Rohrzucker in den Blüthenpflanzen<sup>3)</sup> nicht viel weniger verbreitet ist, als das Stärkemehl.

Grössere Rohrzuckerquantitäten finden sich freilich nur in einer beschränkten Anzahl von vegetabilischen Objecten

<sup>1)</sup> Man vergleiche die von E. Schulze in der Chem. Ztg. 1894. Nr. 29, über diesen Gegenstand gemachten Darlegungen.

<sup>2)</sup> Wie es Kjeldahl gethan hat (Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 22, S. 588).

<sup>3)</sup> Wie es mit dem Vorkommen von Rohrzucker in den Kryptogamen steht, wissen wir nicht.

vor; in der Regel ist seine Menge eine geringe; reich an Rohrzucker sind ausser denjenigen Objecten, aus welchen man Rohrzucker fabrikmässig darstellt, z. B. noch die Weizenkeime, sowie der Blüthenstaub von *Corylus Avellana* und *Pinus silvestris*.

Die grosse Verbreitung, in welcher der Rohrzucker in vegetabilischen Objecten sich findet, lässt von vorneherein vermuthen, dass er im pflanzlichen Stoffwechsel eine wichtige Rolle spielt. Im Einklang mit dieser Annahme stehen auch die Ergebnisse, zu denen man gelangt, wenn man das Auftreten des genannten Zuckers in den verschiedenen Pflanzentheilen, seine Bildung und sein Verschwinden ins Auge fasst.

Es ist stets angenommen worden, dass der Rohrzucker in vielen Fällen als Reservestoff fungirt, so z. B. in den fleischigen Wurzeln von *Beta vulgaris*, deren Rohrzuckergehalt im zweiten Vegetationsjahre während der Entwicklung der Samenpflanze sich verringert und schliesslich ganz verschwindet<sup>1)</sup>. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass der Zucker hier zur Ernährung der aus der Wurzel hervorbrechenden Triebe verwendet wird, und es ist anzunehmen, dass auch bei anderen Gewächsen der in den Wurzeln auftretende Rohrzucker die gleiche Verwendung findet.

Aber auch der in den Samen sich findende Rohrzucker darf wohl als wichtiger Reservestoff angesehen werden, obgleich er hier, der Quantität nach, gegenüber den anderen stickstofffreien Reservestoffen sehr zurücktritt. Es ist wahrscheinlich seine Bestimmung, den Keimpflänzchen in der ersten Zeit ihrer Entwicklung als stickstofffreie Nahrung zu dienen. Eine Stütze für diese Ansicht bildet zunächst der Umstand, dass der ruhende Keim des Weizenkorns kein Stärkemehl, wohl aber Rohrzucker in beträchtlicher Quantität enthält; man wird annehmen dürfen, dass der Rohrzucker hier verwerthet wird, sobald die Lebensthätigkeit im Keim erwacht und dass sein Vorhandensein hier deshalb von Wichtigkeit

<sup>1)</sup> Nach Corenwinder (Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 9, S. 348) kommt bei der Rübe im zweiten Vegetationsjahre der Rohrzucker hauptsächlich während der Ausbildung der Samen zur Verwendung.

ist, weil der Keim nicht sofort aus dem im Endosperm abgelagerten Vorrath von Reservestoffen zu schöpfen vermag<sup>1)</sup>. Dass die Verhältnisse bei anderen Gramineenkeimen ebenso liegen, dürfte wahrscheinlich sein. Sodann aber haben wir im Würzelchen und Knöspchen eines Leguminosensamens, nämlich der Erdnuss, Rohrzucker in reichlicher Menge gefunden und man wird annehmen können, dass derselbe hier die gleiche Rolle spielt, wie in den Weizenkeimen.

Freilich verschwindet der Rohrzucker nicht, wenn die Keime zur Entwicklung gelangen; es finden sich im Gegentheil in jungen etiolirten Pflanzen beträchtliche Rohrzuckerquantitäten vor; dies ist aber darauf zurückzuführen, dass die jungen Pflänzchen Rohrzucker zu bilden vermögen, sobald sie die im Endosperm oder in den Cotyledonen enthaltenen Reservestoffe zu verwerthen beginnen. Der bestimmte Beweis dafür ist bei *Lupinus luteus* von uns gegeben worden; während wir bei dieser Pflanze aus den ungekeimten Samen keinen Rohrzucker abzuscheiden vermochten, enthielten die etiolirten Keimpflanzen schon nach sechstägiger Vegetation Rohrzucker in beträchtlicher Menge. Auch aus etiolirten Wickenkeimlingen liess sich leicht Rohrzucker in ansehnlicher Quantität abscheiden, während die ungekeimten Wickensamen zweifellos nur sehr wenig von dieser Zuckerart enthalten. Man muss also annehmen, dass während der Entwicklung der Keimlinge eine Zunahme des Rohrzuckergehaltes stattgefunden hat<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> M. vgl. bezüglich des letzteren Punktes J. Sachs, Botan. Zeitung, 1862, S. 241—249. Dass bei den Gramineen der Keim die für seine erste Entwicklung erforderlichen Nährstoffe in sich schliesst, geht auch aus der Thatsache hervor, dass es auch nach Abtrennung des Endosperms sich zur Pflanze zu entwickeln vermag; ebenso kann bei den Leguminosen der Embryo auch nach dem Abscheiden der Cotyledonen sich entwickeln und wachsen (m. vgl. die Abhandlung Bloczewsky's, Landwirthsch. Jahrbücher, 1876, S. 145).

<sup>2)</sup> Zur Bestätigung können einige in ungekeimten Samen und in achttägigen Keimlingen von *Vicia sativa* von uns ausgeführte analytische Bestimmungen dienen. Gleiche Quantitäten der feingepulverten lufttrocknen Samen und Keimlinge wurden mit heissem 95procentigem Alkohol extrahirt, die Extracte in gelinder Wärme eingedunstet, die Verdampfungs-

Das Gleiche scheint auch bei den Keimlingen von *Helianthus annuus* der Fall zu sein, denn auch hier lieferten die Keimlinge eine grössere Rohrzuckerausbeute, als die ungekeimten Samen<sup>1)</sup>. In allen drei Samenarten verringert sich der Gehalt an stickstofffreien Reservestoffen, während Rohrzucker sich bildet. So ist z. B. in 6 tägigen Lupinenkeimlingen die in den ungekeimten Lupinensamen in ansehnlicher Menge sich vorfindende Lupeose ( $\beta$ -Galactan) nicht mehr nachzuweisen; während ein Extract aus den ungekeimten Samen beim Erhitzen mit Salpetersäure eine reichliche Menge von Schleimsäure, dem Oxydationsproduct der Lupeose, lieferte, war solche bei gleicher Behandlung eines Extracts aus sechstägigen<sup>1)</sup> wie aus etiolirten Keimpflanzen nicht mehr zu erhalten<sup>2)</sup>. Das Gleiche war bei *Vicia sativa* zu beobachten. Auch hier enthalten die ungekeimten Samen ein Kohlenhydrat, das bei der Oxydation durch Salpetersäure Schleimsäure liefert; demgemäss erhielten wir eine beträchtliche Schleimsäure-Quantität, als wir einen wässerigen Samenextract mit Salpeter-

rückstände mit Wasser behandelt, die wässerigen Lösungen mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Salzsäure eine halbe Stunde lang erhitzt; dann zur Glucosebestimmung nach Allihn's Methode verwendet. Die lufttrockenen Samen lieferten so nur 1,33% Glucose, die lufttrockenen Keimlinge dagegen 2,89%. Es ist möglich, dass in beiden Fällen die Glucose nicht ausschliesslich durch Inversion von Rohrzucker entstanden ist. Fertig gebildete Glucose fand sich aber auch in den Keimlingen nur in einer nicht in Betracht kommenden Quantität vor.

<sup>1)</sup> Aus 500 gr. entschälter Samen erhielten wir 0,7 gr., aus 700 gr. lufttrockener Keimpflanzen 1,3 gr. reinen Rohrzucker, wobei auch zu beachten ist, dass bei Darstellung des Zuckers aus den Keimpflanzen zweifellos beträchtlicher Verlust stattfand, weil derselbe zur Entfernung von Beimengungen öfters umkrystallisirt werden musste.

<sup>2)</sup> Man vgl. die von E. Schulze und E. Steiger in den landw. Versuchsstationen, Bd. 36, S. 439 und 461, gemachten Mittheilungen, woselbst auch Angaben über die Art und Weise, in welcher die Bestimmungen ausgeführt wurden, zu finden sind. Da später von E. Belzung (*Annales des sciences naturelles, septième serie, Botanique* T. XV, S. 234) angegeben worden ist, dass er aus dem Saft der Keimpflanzen von *Lupinus luteus* mittelst Weingeist Galactan habe ausfällen können, so haben wir den Versuch mit dem frischen Saft zehntägiger Keimpflanzen nach dem von E. Schulze und E. Steiger angegebenen Verfahren auf das

säure erhitzten<sup>1)</sup>. Ein in der gleichen Weise behandeltes Extract aus achttägigen etiolirten Keimpflanzen lieferte dagegen keine Schleimsäure mehr. Es ist ferner nachgewiesen, dass bei *Vicia sativa* das Stärkemehl, bei *Helianthus annuus* das Fett während der Entwicklung der Keimlinge an Menge rasch abnimmt. Es ist denkbar, dass diese anderen Reservestoffe z. Th. in Rohrzucker umgewandelt werden<sup>2)</sup>. In völligem Einklang mit diesen von uns gemachten Beobachtungen stehen auch die Angaben, welche Brown und Morris (loc. cit.) über die in Gerstenkeimlingen (Malz) stattfindenden Umwandlungen der Kohlenhydrate machen; die genannten Forscher geben nämlich an, dass hier die bei Umwandlung des Stärkemehls zuerst entstandene Maltose bald in Rohrzucker verwandelt wird.

Rohrzucker findet sich aber auch nach unseren Untersuchungen in etiolirten Kartoffelkeimen, die im Frühjahr an den im Keller lagernden Kartoffelknollen sich bilden; es ist sehr wahrscheinlich, dass auch hier der Rohrzucker aus den stickstofffreien Reservestoffen der Kartoffelknollen entsteht<sup>3)</sup>.

Fasst man diese Untersuchungsergebnisse zusammen, so kommt man zu der Schlussfolgerung, dass in Keimpflanzen

---

Sorgfältigste wiederholt, sind aber genau zu dem gleichen Resultate gekommen; es ist uns nicht gelungen, aus dem Keimpflanzenextract durch Erhitzen mit Salpetersäure Schleimsäure zu gewinnen. Auch die Fällung, welche Weingeist in dem durch Erhitzen von den coagulirbaren Eiweissstoffen befreiten und sodann auf ein geringes Volumen eingedunsteten Saft der Keimpflanzen hervorbrachte, lieferte beim Erhitzen mit Salpetersäure keine Schleimsäure und enthielt also keine nachweisbare Menge von Galactan (Lupeose).

<sup>1)</sup> Die Bestimmungen wurden nach dem von E. Schulze und E. Steiger (loc. cit.) angegebenen Verfahren angeführt. Ein Extract aus 50 gr. lufttrockener Samen lieferte 0,78 gr. Schleimsäure. Aus einem ebenso behandelten Extract aus 50 gr. lufttrockener Keimpflanze vermochten wir dagegen keine Schleimsäure zu gewinnen.

<sup>2)</sup> Man vgl. jedoch in Bezug auf die Frage nach den Muttersubstanzen des Rohrzuckers auch die w. u. gemachten Erörterungen.

<sup>3)</sup> Sind auch in den Kartoffelknollen selbst vielleicht ganz geringe Rohrzuckermengen vorhanden, so erklärt dies auch kaum den ziemlich beträchtlichen Rohrzuckergehalt der Keime.

Rohrzucker sich bildet, während der Gehalt an anderen Kohlenhydraten abnimmt. Diese an Keimpflanzen verschiedener Art beobachtete Erscheinung muss ihren inneren Grund haben. Man könnte ja denken, dass es für die Pflanze genügen müsste, wenn sie vom Stärkemehl und anderen als Reservematerial vorhandenen Polysacchariden oder vom Fett nur so viel in Glucose überführt, als zur Versorgung der jungen Triebe mit letzterem Kohlenhydrat erforderlich ist. Wäre dies der Fall, so würden wir in den in Entwicklung begriffenen Keimpflanzen neben Stärkemehl und anderen stickstofffreiem Reservematerial nur Glucose vorfinden. Wir sehen aber daneben auch beträchtliche Rohrzucker-Quantitäten auftreten. Daraus muss doch wohl geschlossen werden, dass es für die Pflänzchen von Vortheil ist, wenn sie einen Theil der stickstofffreien Reservestoffe in Rohrzucker umwandeln. Im Einklang mit dieser Ansicht steht es, dass wir diese Zuckerart schon fertig gebildet in Organen vorfinden, welche doch höchst wahrscheinlich nur sehr leicht verwendbares Reservematerial enthalten, z. B. im ruhenden Keim bei *Triticum vulgare* und im Würzelchen und Knöspchen des Embryos bei *Arachis hypogaea*.

Wir kommen also zu dem Schluss, dass der Rohrzucker für die Pflanze leichter verwendbar und daher werthvoller ist als Stärkemehl und andere Polysaccharide. Ob letzteres nur dadurch bedingt ist, dass der Rohrzucker so ausserordentlich leicht in Glucose, d. h. also in die vielleicht allein unmittelbar physiologisch thätige Form der Kohlenhydrate, übergeht oder ob noch andere Umstände dabei von Einfluss sind, ist eine noch zu entscheidende Frage.

Mit der Ansicht, die wir in Vorigem über den hohen Werth des Rohrzuckers für den pflanzlichen Stoffwechsel ausgesprochen haben, stehen auch noch die über sein Vorkommen in anderen Pflanzentheilen gemachten Beobachtungen in Einklang. So ist er z. B. in Blütenknospen bei *Pyrus communis* und im Blütenstaub bei *Corylus Avellana* und *Pinus silvestris* gefunden worden. Man wird es aber wohl für sehr wahrscheinlich erklären dürfen, dass auch in diesen

Pflanzentheilen nur sehr leicht verwendbares Reservematerial abgelagert ist<sup>1)</sup>).

Auf die Frage nach der Muttersubstanz des Rohrzuckers lässt sich kaum in irgend einem Falle eine ganz bestimmte Antwort geben. Als Material für die Rohrzuckerbildung könnten neben stickstofffreien Reservestoffen auch die Eiweisssubstanzen in Betracht kommen, bei deren Zerfall im Pflanzenorganismus nach der Ansicht mancher Forscher neben Amiden auch Kohlenhydrate sich bilden können. Gesetzt aber, dass dies richtig ist, so fehlt doch jede Stütze für die Annahme, dass aus den zerfallenden Eiweissmolekülen direct Rohrzucker entstehen kann; was beim Eiweisszerfall neben Amiden entsteht, wird doch wohl ein stickstofffreier Atömcomplex von einfacherer Constitution sein. Als Muttersubstanzen des Rohrzuckers — d. h. als Substanzen, welche direct in Rohrzucker umgewandelt werden — können in erster Linie nur andere Kohlenhydrate in Betracht kommen. Es darf nun für sehr wahrscheinlich erklärt werden, dass häufig das Stärkemehl die Muttersubstanz des Rohrzuckers ist. Dies gilt z. B. für das Auftreten von Rohrzucker in den an Kartoffelknollen sich bildenden etiolirten Keimen, denn es kann keinem Zweifel unterliegen, dass bei dem Austreiben der Knollen das Stärkemehl Umwandlungen erleidet. Da nun die Knollen neben Stärkemehl andere stickstofffreie Reservestoffe nur in sehr geringer Menge enthalten, so ist es das Wahrscheinlichste, dass der Rohrzucker aus dem Stärkemehl entsteht. Das schon vor längerer Zeit von H. Müller-Thurgau<sup>2)</sup> beobachtete Auftreten von Rohrzucker in süß ge-

<sup>1)</sup> Wenn aus dem mit der Narbe in Berührung kommenden Pollen die Pollenschläuche sich entwickeln, so ist dies ein Vorgang, bei dem ohne Zweifel ein lebhafter Stoffwechsel sich abspielt, und demgemäss das Vorhandensein concentrirter Reservenernährung erforderlich ist. Dass sowohl im Hasel- wie im Kieferpollen ein Ferment sich vorfindet, welches den Rohrzucker rasch zu invertiren vermag, ist von E. Erlenmeyer und A. von Planta (Chemische Studien über die Thätigkeit der Bienen, III. Abhandlung, Deutsche Bienenzeitung, 1879, Nr. 12) nachgewiesen worden.

<sup>2)</sup> Landw. Jahrbücher, Bd. 11, S. 774, sowie Bd. 14, S. 863.

wordenen Kartoffelknollen ist von dem genannten Forscher auf eine Umwandlung des Stärkemehls der Knollen zurückgeführt worden und diese Annahme hat, so viel wir wissen, allgemeinen Beifall gefunden. Auch in den Keimlingen von *Vicia sativa* kann das Stärkemehl, dessen Quantität sich während der Keimung rasch verringert, als Material für die Rohrzuckerbildung gedient haben; doch kann hier für diesen Zweck das in den Keimlingen bald verschwindende Galactan gedient haben.

Nicht völlig gleich scheint auf den ersten Blick die Sachlage beim Entstehen von Rohrzucker in den Keimpflanzen von *Lupinus luteus* und von *Helianthus annuus* zu liegen, da die Samen dieser Pflanzen kein Stärkemehl enthalten. Aber nach Pfeffer's Beobachtungen findet sich auch in den Keimpflanzen von *Lupinus luteus* Stärkemehl, welches während des Keimungsvorganges aus anderen Reservestoffen entsteht. Es ist also möglich, dass auch hier das Stärkemehl die Muttersubstanz des Rohrzuckers ist, obwohl andererseits auch die während der Keimung verschwindende Lupeose (vgl. oben) als Material für die Rohrzuckerbildung gedient haben kann. Dass auch bei der Keimung ölreicher Samen, zu denen die Samen von *Helianthus annuus* gehören, Stärkemehl auftritt, ist eine bekannte Thatsache; auch hier kann also das letztere die Muttersubstanz des Rohrzuckers gewesen sein.

Wenn im Frühlingssaft der Bäume der Rohrzucker sich vorfindet, wie dies von einigen Forschern angegeben wird, so kann derselbe aus Stärkemehl hervorgegangen sein, welches bekanntlich während der Winterruhe in den Rindenschichten sich ablagert und im Frühjahr zur Verwendung kommt. Tritt endlich Rohrzucker in Blättern oder anderen grünen Pflanzentheilen auf, so ist es sehr wohl denkbar, dass er aus dem im Assimilationsprocess entstandenen Stärkemehl sich gebildet hat, obwohl sein Vorhandensein speciell in den Blättern auch eben so gut durch die Annahme erklärt werden kann, dass er im Assimilationsprocess vor dem Stärkemehl entstanden ist<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. Brown und Morris, *Journal of the chem. Society* 1893, sowie A. Girard, *Compt. rend.* 97, S. 1305 und Perrey, ebendasselbst, 94, S. 1124.

Es ist also sehr wahrscheinlich, dass in vielen Fällen Rohrzucker aus Stärkemehl entsteht und es spricht demnach Vieles für die Richtigkeit der von Müller-Thurgau (loc. cit.) ausgesprochenen Ansicht, dass beim Uebergang von Stärkemehl in Glucose der Rohrzucker als Zwischenproduct auftritt.

Es scheint aber auch umgekehrt Stärkemehl aus Rohrzucker entstehen zu können. Eine Stütze für diese Annahme bildet z. B. das Vorkommen von Rohrzucker neben Glucose und Stärkemehl in jungen, im Wachsthum befindlichen Kartoffelknollen, in denen bekanntlich eine rasche Zunahme des Stärkemehlgehaltes stattfindet.

Auch der grosse Gehalt der grünen Samenhülsen von *Pisum sativum* an Rohrzucker kann in dem Sinne gedeutet werden, dass der letztere aus den Hülsen in die Samen einwandert, in welchen er in Stärkemehl umgewandelt wird. Dieser Auffassung entsprechen auch die Angaben, nach welchen der Gehalt der Gramineenstengel an Rohrzucker in demjenigen Stadium des Wachsthums der höchste ist, in welchem die Samenbildung stattfindet. Im Einklang damit steht die schon wie oben auf S. 530 (Anm. 4) erwähnte Beobachtung, dass in den Maisstengeln sich der Rohrzucker anhäuft, wenn man die weiblichen Blüten abschneidet. Da die Samen der Gramineen sehr stärkereich sind und ihre Stärke zweifellos auf Kosten der im Stengel angehäuften Kohlenhydrate sich bildet, so wird man auch aus dieser Erscheinung schliessen dürfen, dass der Rohrzucker sich in Stärke zu verwandeln vermag. Washburn und Tollens (loc. cit.) führten eine Reihe von Analysen der Maissamen aus, indem sie dieselben in verschiedenen Stadien der Reife untersuchten. Auch sie beobachteten, dass mit dem Vorschreiten der Reife die Quantität der löslichen Kohlenhydrate, unter denen sich Rohrzucker vorfand, allmählig abnimmt, während Stärke und Fett zunehmen.

Ueberblickt man die über das Auftreten und Verschwinden des Rohrzuckers in den verschiedenen Pflanzenorganen gemachten Beobachtungen, so sieht man u. A., dass in manchen Keimlingen beim Entleeren der Reservestoffbehälter dieser

Zucker sich bildet, dass wahrscheinlich das im Assimilationsprocess entstandene Stärkemehl in den Blättern in Rohrzucker umgewandelt wird<sup>1)</sup> und dann in dieser Form in die Stengel übergeht, um in dem Samen wieder als Stärkemehl zu erscheinen, dass ferner bei manchen Bäumen das in der Rinde abgelagerte Reservestärkemehl im Frühling in Form von Rohrzucker in Saft auftritt; endlich finden wir diesen Zucker in den grünen Samenhülsen von *Pisum sativum*, in einem Organ also, das doch zweifellos u. A. auch den Stofftransport vom Stengel in die reifenden Samen zu vermitteln hat. Diese Beobachtungen machen es aber sehr wahrscheinlich, dass der Rohrzucker beim Transport der Kohlenhydrate in der Pflanze eine sehr wichtige Rolle spielt, und dass er eine Wanderungsform des Stärkemehls darstellt.

Allerdings hat man auf die Gesetze der Osmose die Ansicht gegründet, dass bei der Stoffwanderung in den Pflanzen Substanzen von relativ niedrigem Molekulargewicht die wichtigste Rolle spielen. Doch kann man nicht behaupten, dass diese Ansicht mit unserer obigen Schlussfolgerung in Widerspruch steht. Denn es ist ja möglich, dass der Rohrzucker erst nach der Umwandlung in Glucose oder in ein anderes, noch unbekanntes, Product die Membranen durchdringt<sup>2)</sup>, dass aber aus diesen Substanzen im Inneren der Zellen wieder Rohrzucker entsteht. In diesem Falle würde man von transitorischem Rohrzucker zu sprechen haben, wie man auch von transitorischem Stärkemehl spricht.

Es ist wahrscheinlich, dass häufig der Transport des Rohrzuckers mit einer vorübergehenden Anhäufung desselben in gewissen Pflanzentheilen verbunden ist und dass er dann aus diesen Pflanzentheilen nach Bedarf an die Verbrauchsstellen abgegeben wird. Zu den Fällen dieser Art scheint das

<sup>1)</sup> Doch kann der in den Blättern auftretende Rohrzucker auch vor dem Stärkemehl im Assimilationsprocess entstanden sein.

<sup>2)</sup> Dass aber der Rohrzucker wenigstens unter Mitwirkung gewisser anderer Stoffe auch die Plasmamembran durchdringen kann, ist aus Beobachtungen Pfeffer's (Untersuch. aus d. botan. Institut zu Tübingen. H. S. 544—546 und 565) zu schliessen.

Vorkommen beträchtlicher Rohrzuckermengen in den grünen Samenhülsen von *Pisum sativum*, sowie in den Stengeln einiger Gramineen zu gehören.

Mit Hilfe der im Vorigen ausgesprochenen Anschauungen lassen sich vielleicht auch einige über die Wanderung der Kohlenhydrate früher gemachten Beobachtungen besser erklären, als es bisher möglich war. So hat z. B. J. Sachs<sup>1)</sup> gefunden, dass während der Keimung von *Triticum vulgare* und *Zea Mays* zwar im Endosperm und im Keim Glucose nachzuweisen ist, nicht aber im Scutellum, obwohl doch zweifellos durch letzteres die Aufnahme der Endospermstoffe in den Keim vermittelt wird; im Epithelium des Scutellums fehlt auch das Stärkemehl, während dagegen in dem leitenden Parenchym desselben während der Keimung immerfort feinkörnige, offenbar transitorische, Stärke auftritt. Ein ähnliches Beispiel bietet nach Sachs der reife und keimende Samen von *Phaseolus multiflorus*. In den Früchten dieser Pflanze kann da, wo das Stärkemehl unmittelbar zur Verwendung kommt, auch Glucose nachgewiesen werden; letztere fehlt dagegen im Funiculus, in dessen Gewebe dem Samen die zur Verwendung kommende Stärke zugeleitet wird. Ebenso vermochte Sachs in den Kotyledonen der keimenden *Phaseolus*-Samen keine Glucose nachzuweisen.

Diese Erscheinungen würden sich erklären, wenn man im Scutellum von *Triticum vulgare* und *Zea Mays*, sowie im Funiculus von *Phaseolus* Rohrzucker oder andere lösliche, die Fehling'sche Lösung nicht direct reducirende Kohlenhydrate nachweisen könnte. Nun gibt Sachs an, dass er Rothfärbung der Epithelzellen des Scutellums mit Schwefelsäure beobachtet hat. Er nahm an, dass diese Färbung durch die Eiweissstoffe allein verursacht wurde. So viel wir aber wissen, gelingt es bei Abwesenheit von Zucker oder ähnlichen löslichen Kohlenhydraten nicht, die Eiweissstoffe durch Schwefelsäure roth zu färben. Es ist demnach wahrscheinlich, dass die Epithelzellen

<sup>1)</sup> Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik, Bd. 3, S. 212; m. vgl. auch R. Sachsse, die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlenhydrate und Proteinsubstanzen, S. 112 u. 113.

ein lösliches Kohlenhydrat vom höheren Molekulargewicht als die Glucose enthielten. Wenn wir auch über die Natur desselben etwas Sicheres nicht wissen können, so kann es doch gewiss nicht unwahrscheinlich sein, dass es Rohrzucker war.

Auf Grund der im Vorigen gemachten Darlegungen gelangt man also zu der Schlussfolgerung, dass der Rohrzucker nicht nur ein sehr werthvoller Reservestoff ist, sondern auch als Wanderungsform des Stärkemehls eine sehr wichtige Rolle in den Pflanzen spielt. Nun ist aber von uns nachgewiesen worden, dass er fast immer von anderen löslichen Kohlenhydraten begleitet wird, und es ist noch nach der Bedeutung dieser Kohlenhydrate für den Pflanzenorganismus zu fragen. Dass sie gleich dem Rohrzucker Wanderungsformen des Stärkemehls sind, glauben wir nicht. Eine solche Rolle kann man doch wohl nur einer Substanz zuweisen, welche grosse Verbreitung in den Pflanzen hat. Für den Rohrzucker trifft dies zu. Die Natur der denselben begleitenden löslichen Kohlenhydrate ist dagegen, soweit unsere Kenntnisse reichen, eine sehr wechselnde; in der einen Pflanze findet sich dieses, in der anderen jenes Kohlenhydrat vor. Sind auch einzelne dieser Substanzen, wie z. B. die Raffinose, mehrfach in den Pflanzen aufgefunden worden, so ist doch stets die Anzahl der Objecte, in denen man sie nachgewiesen hat, eine beschränkte.

Die Bedeutung dieser den Rohrzucker begleitenden löslichen Kohlenhydrate liegt wohl vorzugsweise darin, dass sie als Reservestoffe fungiren können. Dass bei ihrer Umwandlung im Pflanzenorganismus auch Rohrzucker entstehen kann, darf auf Grund der weiter oben von uns gemachten Angaben für wahrscheinlich erklärt werden.

Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass über die physiologische Rolle des Rohrzuckers, über seine Bildung in den Pflanzen und andere hier in Betracht kommende Fragen weit leichter sicherer Aufschluss zu gewinnen wäre, wenn man den genannten Zucker auf mikrochemischem Wege mit Zuverlässigkeit nachweisen könnte und wenn es eine allgemein brauchbare Methode gäbe, vermittelt deren

er sich neben anderen Kohlenhydraten quantitativ bestimmen liesse. Weder das Eine noch das Andere ist der Fall, wie aus den von uns gemachten Darlegungen sich ersehen lässt<sup>1)</sup>.

Die von uns zum Nachweis des Rohrzuckers benutzte Methode ist nur anwendbar, wenn man das zu untersuchende Object in relativ grosser Quantität zur Verfügung hat. Begreiflicherweise liegt darin ein Nachtheil; denn es ist in manchen Fällen kaum möglich, sich einzelne Pflanzentheile, deren Untersuchung auf Rohrzucker von Interesse wäre, in genügender Quantität zu verschaffen.

---

<sup>1)</sup> Es sei hier noch darauf aufmerksam gemacht, dass die bei der quantitativen Bestimmung des Rohrzuckers in vegetabilischen Objecten erhaltenen Zahlen besonders dann unsicher sind, wenn der Rohrzucker sich in den betreffenden Objecten nur in relativ geringer Menge vorfindet und von Kohlenhydraten begleitet wird, deren Verhalten gegen die bei der Rohrzuckerbestimmung in Anwendung kommenden Agentien nicht genau bekannt ist. Dies gilt für sehr viele vegetabilische Substanzen, z. B. auch für die meisten der von uns untersuchten Objecte. Man wird es daher auch begreiflich finden, dass wir den Rohrzuckergehalt dieser Objecte nicht quantitativ zu bestimmen gesucht haben.

---