

## Zur Kenntniss der in den Membranen einiger Cryptogamen enthaltenen Bestandtheile.

Von

**E. Winterstein.**

(Aus dem agricultur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)  
(Der Redaction zugegangen am 6. Juli 1895.)

Wir wissen jetzt, dass die Zellwandungen der Phanerogamen Anhydride des Traubenzuckers (d-Glucose) einschliessen, daneben finden sich aber auch Anhydride anderer Glucosen (Mannose, Galactose, Xylose, Arabinose) vor<sup>1)</sup>. Aus meiner hier veröffentlichten Arbeit geht hervor, dass die Membranen der Pilze aus einem Chitinkörper bestehen, welcher stets von Traubenzucker liefernden Kohlenhydraten begleitet ist.

Es schien angezeigt, auch einige andere niedere Pflanzen auf ihre Zellwandbestandtheile zu untersuchen; ich wählte für diesen Zweck zwei Farne: *Aspidium filix mas* und *Asplenium filix femina*, ferner einige Moose aus der Gruppe der Musci, Familie der Bryaceae<sup>2)</sup>. Zunächst stellte ich mir nach der Methode von W. Hoffmeister oder nach dem Verfahren von F. Hoppe-Seyler aus den genannten Objecten Cellulosepräparate dar und benutzte dieselben zur Untersuchung der bei Hydrolyse mit Schwefelsäure gebildeten Glucosen. Die Hydrolyse wurde in der von mir beschriebenen Weise ausgeführt; die Untersuchung der dabei entstandenen Glucosen ergab Folgendes:

Cellulose aus *Aspidium filix mas* lieferte einen hellgelbgefärbten Syrup, aus welchem erst nach mehrwöchentlichem

<sup>1)</sup> Vgl. E. Schulze: Zur Chemie der pflanzlichen Zellmembran. Diese Zeitschrift, Bd. 19, S. 38—69. E. Gilson: Sur la cristallisation de la Cellulose etc. Revue de la Cellule, T. 9, 2. fasc.

<sup>2)</sup> Die einzelnen Moospecies habe ich nicht bestimmt. Es wurde ein Gemenge verschiedener Arten dieser Gruppe auf Cellulose verarbeitet

Stehen Krystalle sich ausschieden. Bei der Oxydation mit Salpetersäure lieferte dieser Syrup Zuckersäure, welche durch eine Silberbestimmung im Silbersalz identificirt wurde: 0,3844 gr. Substanz gaben 0,196 gr. Ag; daraus berechnet sich ein Gehalt von 51,06% Ag. Die Theorie verlangt 50,94% Ag.

Eine wässerige Lösung des Syrups, welche in 10 cbcm. 1,0120 gr. Substanz enthielt, drehte nach 24stündigem Stehen im 200 mm.-Rohr im Soleil-Ventzke'schen Apparat 16,1 nach rechts. Daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = + 27,3^\circ$ .

Bei der Gährung mit Hefe gab 0,1 gr. Syrup 14,0 cbcm. Gas, die gleiche Menge Traubenzucker gab 18 cbcm.

Beim Erhitzen mit essigsauerm Phenylhydrazin entstand ein bei  $203^\circ$  schmelzendes Osazon.

Diese Versuchsergebnisse lehren also, dass der Syrup Traubenzucker einschloss, das niedrige Drehungsvermögen desselben deutet auf das Vorhandensein von Mannose; in der That gab eine concentrirte wässerige Lösung des Zuckersyrups mit essigsauerm Phenylhydrazin in der Kälte eine Fällung; da dieselbe aber auch nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht den Schmelzpunkt des Mannosehydrazons zeigte, sah ich mich veranlasst, eine grössere Quantität dieses Productes darzustellen und dasselbe mit Salzsäure zu spalten, um die Glucose zu isoliren.

Ich verfuhr wie folgt<sup>1)</sup>: 20 gr. des Hydrazons<sup>2)</sup> wurden mit circa 80 gr. kalter concentrirter Salzsäure zusammen gebracht, hierbei schied sich salzsaures Phenylhydrazin aus, dasselbe wurde von der Flüssigkeit abgesogen, das Filtrat mit Bleicarbonat neutralisirt, vom Chlorblei abfiltrirt, die Flüssigkeit, behufs Entfernung des noch vorhandenen Phenylhydrazins, mit Barythydrat behandelt, darauf mit Aether extrahirt, in die wässerige Lösung Kohlensäure eingeleitet, das noch in Lösung vorhandene Chlorbaryum wurde mit

<sup>1)</sup> E. Fischer. Ber. d. D. chem. Gesellsch., Bd. 21, S. 1806.

<sup>2)</sup> Dass in der That das Hydrazon einer Glucose vorlag, beweist die Stickstoffbestimmung: 0,1900 gr. Substanz gaben 18,8 cbcm. Gas bei  $18^\circ$  und 722 mm. Druck. Daraus berechnet sich ein N-Gehalt von 10,86%. Die Theorie verlangt 10,37% N.

Silbersulfat entfernt, die entstandenen Fällungen abfiltrirt, das Filtrat wurde, um geringe Mengen von Silbersalz zu entfernen, mit  $H_2S$  behandelt und die letzten Spuren von Schwefelsäure mit reinem, frisch gefälltem Baryumcarbonat entfernt, die bei gelinder Wärme eingedunstete Flüssigkeit lieferte einen schwach gelbgefärbten Syrup, welcher sich als Mannose erwies. Derselbe gab mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte ein bei  $196^\circ$  schmelzendes in farblosen Blättchen krystallisirendes Hydrazon-Osazon. Das spezifische Drehungsvermögen des erhaltenen Syrups betrug für  $[\alpha]_D + 12,9'$ , wie folgender Versuch lehrt: Eine wässrige Lösung des Syrups, welche in 10 ccm. 1 gr. Trockensubstanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr im Soleil-Ventzke'schen Apparat 7,5 nach rechts. Aus den mitgetheilten Versuchsergebnissen geht also mit Sicherheit hervor, dass bei der Hydrolyse der vorliegenden Cellulose Traubenzucker (d-Glucose) und Mannose gebildet wird.

Cellulose aus *Asplenium*. Dieselbe gab ebenfalls bei der Hydrolyse Traubenzucker und Mannose. Denn bei der Oxydation mit Salpetersäure entstand Zuckersäure und ferner entstand auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin zur wässrigen Syruplösung ein Hydrazon, welches nach dem Umkrystallisiren in Blättchen erhalten wurde, es schmolz bei  $190^\circ$ .

Die Silberbestimmung im zuckersauren Silber gab folgende Zahlen: 0,1924 gr. Substanz gab 0,0977 gr. Ag. Daraus berechnet sich ein Silbergehalt von 50,77%.

Cellulose aus den Moosen lieferte einen Syrup, welcher Mannose und Traubenzucker einschloss. Das Vorhandensein dieser beiden Glucosen wurde durch die Bildung eines bei  $198^\circ$  schmelzenden Hydrazons, durch einen Gährversuch und durch das Entstehen eines bei  $203^\circ$  schmelzenden Osazons constatirt.

Die von mir untersuchten Cellulosepräparate lösten sich in Kupferoxydammoniak auf und wurden von Jod und Schwefelsäure blau gefärbt; es stimmen also die aus genannten Cryptogamen dargestellten Cellulosen in ihrem Verhalten mit der Cellulose der Phanerogamen überein.

---