

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

Zweite Abhandlung.

Von

E. Schulze.

(Aus dem agriculturchemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)

(Der Redaction zugegangen am 6. April 1899.)

In einer in Verbindung mit S. Frankfurt unter obigem Titel in dieser Zeitschrift¹⁾ von mir publicirten Abhandlung wurden die Resultate mitgetheilt, die wir bei Untersuchung von ungefähr 30 pflanzlichen Objecten auf Rohrzucker erhielten. Diese Resultate lieferten im Verein mit früher schon bekannten Thatsachen den Beweis für die grosse Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen; sie konnten aber auch zur Aufklärung der physiologischen Rolle dienen, die dieser Zucker im pflanzlichen Stoffwechsel spielt. Ferner wurde von uns nachgewiesen, dass in den von uns untersuchten Objecten der Rohrzucker fast immer von löslichen invertirbaren Kohlenhydraten begleitet wurde, deren Quantität meistens bedeutend grösser war, als diejenige der genannten Zuckerart — eine Erfahrung, welche sowohl bei der qualitativen Prüfung auf Rohrzucker, als auch bei seiner quantitativen Bestimmung nicht unberücksichtigt bleiben darf.

Seit der Publication jener Abhandlung ist von mir und meinen Mitarbeitern noch eine Anzahl pflanzlicher Substanzen

1) Bd. XX, S. 511—555.

auf Rohrzucker untersucht worden. Die dabei erhaltenen Resultate, welche zur Ergänzung der früher gemachten Angaben und zur Bestätigung der aus letzteren abgeleiteten Schlussfolgerung dienen können, theile ich im Folgenden mit.

Für unsere Versuche, mit nur einer später zu erwähnenden Ausnahme, diente das auch früher von uns benutzte Verfahren: der Rohrzucker wurde aus den Extracten mit Hülfe von Strontianhydrat abgeschieden und sodann zur Krystallisation gebracht. Eine Beschreibung dieses Verfahrens haben wir zwar in der oben citirten Abhandlung schon gegeben; doch will ich im Folgenden noch einige Erfahrungen mittheilen, die bei der wiederholten Anwendung der Methode von uns gemacht worden sind.

Der rohrzuckerhaltige Niederschlag, welchen man erhält, wenn man den durch Auskochen des Untersuchungsobjectes mit 90—95° igeim Weingeist gewonnenen Auszug mit kochender wässeriger Strontianhydratlösung versetzt, und dann noch eine Zeit lang erhitzt, wird bei Ausführung unseres Verfahrens nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Abpressen in eine Schale gebracht, mit heisser Strontianhydratlösung übergossen und eine viertel bis eine halbe Stunde lang gekocht; der dabei ungelöst gebliebene Theil des Niederschlags wird sodann durch Filtration mit Hülfe eines Heisswassertrichters von der braun gefärbten Lösung, aus welcher beim Erkalten Strontianhydrat auskrystallisirt, getrennt. Durch die beschriebenen Operationen zerlegt man also die im weingeistigen Extract durch den Strontianzusatz hervorgebrachte Fällung in zwei Theile, die ich im Folgenden der Kürze halber als Strontianniederschlag und Strontianfiltrat bezeichnen will. Der Strontianniederschlag, welcher bei Ausführung der oben beschriebenen Operationen auf dem Filter bleibt, enthält den Rohrzucker, daneben aber in der Regel noch andere Kohlenhydrate, als Strontianverbindungen; das aus dem Heisswassertrichter ablaufende «Strontianfiltrat» schliesst wenig oder gar keinen Rohrzucker ein; es finden sich in ihm aber meistens andere Kohlenhydrate, bald in geringer, bald in grösserer Quantität. Man kann demgemäss das «Strontianfiltrat» unberücksichtigt lassen, wenn es sich nur um den Nachweis und die Isolirung des Rohrzuckers

handelt, wird es aber untersuchen, wenn man über die neben der genannten Zuckerart vorhandenen Kohlenhydrate sich möglichst weitgehenden Aufschluss verschaffen will. In diesem Falle befreit man die Flüssigkeit, nach Entfernung der beim Erkalten ausgeschiedenen Strontianhydratkrystalle, durch Einleiten von Kohlensäure so weit wie möglich vom gelösten Strontian, dunstet sie nach der Filtration im Wasserbade auf ein geringes Volumen ein und sucht sodann die darin enthaltenen Kohlenhydrate durch Ausfällung mit Alkohol zu gewinnen. Den auf diesem Wege aus dem Strontianfiltrat zur Abscheidung gebrachten Kohlenhydraten sind aber in der Regel noch andere Substanzen in nicht unbeträchtlicher Quantität beigemengt und es bedarf wiederholter Ausfällung durch Alkohol sowie anderer, später noch zu beschreibender Reinigungsoperationen, um sie in reinere Produkte überzuführen.

Ueber die Art und Weise, in welcher man aus dem Strontianniederschlag den Rohrzucker und die neben letzterem sich vorfindenden Kohlenhydrate isoliren kann, ist zur Ergänzung der in der ersten Abhandlung gemachten Angaben noch Folgendes mitzutheilen: der in Wasser vertheilte Niederschlag wird mit Kohlensäure behandelt,¹⁾ die durch Filtration vom Strontiumcarbonat getrennte Lösung sodann im Wasserbade zum Syrup eingedunstet. Den Syrup extrahirt man wiederholt mit kochendem 95^oigen Weingeist. Die vereinigten weingeistigen Extracte, welche den grössten Theil des Rohrzuckers enthalten, werden eingedunstet, der Verdampfungsrückstand wieder mit kochendem Weingeist behandelt. Die nach dem Erkalten vom Ungelösten abgegossene weingeistige Lösung liefert, falls sie schon rein genug ist, beim langsamen Verdunsten²⁾ bald Rohrzuckerkrystalle; andernfalls dunstet man sie wieder ein, behandelt den Verdampfungsrückstand wieder mit kochendem Weingeist und wiederholt diese Operationen, unter stetiger Beseitigung der in Weingeist unlöslichen oder schwer löslichen Substanzen,

1) Man vergleiche unsere erste Abhandlung. S. 514.

2) Zu diesem Zweck brachten wir sie unter eine Glasglocke über concentrirte Schwefelsäure.

noch mehrmals. So gelingt es in der Regel auch dann, wenn nur relativ geringe Rohrzuckermengen vorhanden sind, schliesslich weingeistige Lösungen zu gewinnen, welche beim Verdunsten Rohrzuckerkrystalle liefern. Zur Beförderung der Krystallausscheidung kann man den Lösungen während des Verdunstens von Zeit zu Zeit etwas starken Weingeist zusetzen; doch darf dieser Zusatz, wie sich von selbst versteht, nicht in solchem Maasse geschehen, dass in der Flüssigkeit eine nicht wieder verschwindende Trübung entsteht.

Die in kochendem Weingeist schwer löslichen oder unlöslichen syrupösen Rückstände, welche bei Ausführung der im Vorigen beschriebenen Operationen nach dem Abgiessen der weingeistigen Extracte übrig bleiben, schliessen in der Regel noch einen Theil des Rohrzuckers ein. Man kann letzteren noch in Krystallen gewinnen, indem man den syrupösen Rückstand in wenig Wasser löst, die Lösung unter beständigem Umrühren in absoluten Alkohol giesst, die dadurch erzeugte Fällung abfiltrirt und das Filtrat langsam verdunsten lässt.

Es liegt auf der Hand, dass man einer solchen Reinigungsoperation auch die bei Verarbeitung des «Strontianniederschlags» resultirende zuckerhaltige Lösung direkt unterwerfen kann: man giesst in solchem Falle diese Lösung, nachdem sie durch Eindunsten genügend concentrirt worden ist, unter beständigem Umrühren in absoluten Alkohol, beseitigt die dabei niederfallenden Kohlenhydrate durch Filtration, verdunstet das Filtrat im Wasserbade zum Syrup und extrahirt letzteren mit kochendem Weingeist; die dabei gewonnene zuckerhaltige Lösung wird dann so behandelt, wie oben angegeben worden ist. Dass es von Vortheil sein kann, die zuckerhaltigen Flüssigkeiten mit Thierkohle zu behandeln, ehe man sie weiter verarbeitet, braucht kaum gesagt zu werden.

Ob mit Hülfe der von mir beschriebenen Operationen der Rohrzucker leichter oder weniger leicht in Krystallform sich gewinnen lässt, das hängt vorzugsweise ab von der Beschaffenheit der den Rohrzucker begleitenden Kohlenhydrate, sowie von der Quantität, in der sie sich vorfinden. Sind diese Kohlenhydrate wenig löslich in kochendem 95%igen Weingeist und

ist ihre Menge nur gering, so gelingt es in der Regel sehr rasch, den Rohrzucker in Form gut ausgebildeter Krystalle zu isoliren. Anders ist es, wenn der Rohrzucker nur in relativ geringer Menge sich vorfindet und wenn die ihn begleitenden Substanzen eine etwas grössere Löslichkeit in kochendem Weingeist besitzen: dann bedarf es oft wiederholten Eindunstens der Lösung und Wiederausziehens mit kochendem Weingeist, um den Rohrzucker krystallisationsfähig zu machen. Es sei z. B. erwähnt, dass aus einigen der weiter unten genannten Objecte, nämlich aus den Samen von *Pinus Cembra* und *Phaseolus multiflorus*, aus den Cotyledonen der Keimpflanzen dieser *Phaseolus*-Art und aus der Spindel des Maiskorns der Rohrzucker nach dem von mir beschriebenen Verfahren sehr leicht in Krystallen zu gewinnen war, während die Erreichung dieses Zieles z. B. bei den Haferpflanzen weit grössere Mühe verursachte: hier musste die bei Verarbeitung des «Strontian-niederschlags» erhaltene Rohrzuckerlösung mit Hilfe der von mir angegebenen Mittel wiederholt gereinigt werden, ehe sie Krystalle lieferte.

Die Nebenbestandtheile üben also in manchen Fällen einen weitgehenden Einfluss auf die Krystallisation des Rohrzuckers aus den in beschriebener Weise erhaltenen Lösungen aus. Da nun auch die Beschaffenheit dieser Nebenbestandtheile nicht immer die gleiche ist, so lässt sich keine für alle Fälle genau zutreffende Vorschrift für die Art und Weise geben, in welcher man die bei Verarbeitung der «Strontianniederschläge» resultirenden Flüssigkeiten behufs der Gewinnung von Rohrzuckerkrystallen zu behandeln hat; denn die Eigenschaften der Nebenbestandtheile machen es zuweilen erforderlich, die Behandlungsweise in einzelnen Punkten zu modificiren. Auf diesen Umstand haben wir schon in der ersten Abhandlung aufmerksam gemacht.

Die Kohlenhydrate, die sich in dem bei Ausführung unseres Verfahrens erhaltenen Syrup neben Rohrzucker noch vorfinden, bleiben grösstentheils zurück, wenn man diesen Syrup behufs Gewinnung des Zuckers wiederholt mit kochendem Weingeist behandelt: sie können aus der concentrirten wässerigen Lösung

des Rückstands durch Weingeist gefällt werden. Doch haben wir diese wässrige Lösung vor der Ausfällung der Kohlenhydrate stets gewissen Reinigungsoperationen unterworfen. So wurde zur Entfernung einer meistens darin noch enthaltenen geringen Strontianmenge etwas Ammoniumcarbonat zugesetzt. Auch wurde die Lösung zur Entfärbung mit Thierkohle behandelt. Endlich haben wir in einigen Fällen die Flüssigkeit mit Phosphorwolframsäure versetzt und den durch dieses Reagens hervorgerufenen Niederschlag abfiltrirt. Aus dem Filtrat wurde die überschüssige Phosphorwolframsäure durch Zusatz von Barytwasser entfernt.¹⁾ Die durch solche Operationen gereinigte Lösung wurde sodann durch Eindunsten im Wasserbade auf eine geeignete Concentration gebracht und nun unter beständigem Umrühren nach und nach, am besten tropfenweise, in absoluten Alkohol gegossen. Besass die wässrige Lösung die richtige Concentration, so werden die Kohlenhydrate durch den Alkohol in feiner Vertheilung, meistens als flockige Niederschläge, ausgeschieden: war die Lösung zu concentrirt, so scheiden sich beim Eingiessen in den Alkohol syrupöse Tropfen aus: bei zu grosser Verdünnung der Lösungen werden die Kohlenhydrate zwar durch den Alkohol in der Regel flockig gefällt, ballen sich aber bald zu klebrigen, am Boden und an den Wänden des Gefässes anhaftenden Massen zusammen. Es ist daher zweckmässig, stets einen Vorversuch mit einem Theil der Lösung zu machen und ihre Concentration zu ändern, falls letztere für die Ausfällung der Kohlenhydrate nicht die geeignete ist. Die so gewonnenen Produkte werden durch mehrmaliges Wiederauflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol gereinigt.²⁾ Diese Reinigung ist nöthig, um sie

1) Einen Barytüberschuss kann man durch Einleiten von Kohlensäure oder durch Zusatz von Ammoniumcarbonat entfernen.

2) Zuweilen scheiden sich die Kohlenhydrate, beim Eingiessen ihrer wässrigen Lösung in den Alkohol, in so feiner Vertheilung aus, dass sie sich nicht absetzen und auch nicht gut abzufiltriren sind. Ein Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Natronlauge bewirkt dann, dass die gefällte Substanz sich gut absetzt.

sowohl von anderen Beimengungen, als auch von Rohrzucker zu befreien. Denn es liegt auf der Hand, dass es in der Regel nicht gelingen wird, den bei Verarbeitung des «Strontianniederschlags» erhaltenen Syrup durch Auskochen mit Weingeist vollständig vom Rohrzucker zu befreien: ist aber der Rückstand zuckerhaltig, so wird auch in die in seiner wässerigen Lösung durch Alkohol hervorgebrachte Fällung meistens etwas Zucker eingehen, und es wird wiederholter Ausfällung aus wässriger Lösung bedürfen, um diesen Zucker zu entfernen.

Nicht in allen Fällen aber wird man auf diesem Wege, auch bei sehr häufiger Wiederholung der Ausfällung, chemisch einfache Substanzen erhalten: zudem liegt ein Uebelstand darin, dass die Entscheidung der Frage, ob die gewonnenen Produkte einheitlich sind oder nicht, zuweilen mit Schwierigkeiten verbunden ist. Am günstigsten ist die Sachlage, falls die bezügliche Substanz sich in Krystallform überführen lässt (was uns aber nur selten gelungen ist): liegt ein amorphes Produkt vor, so wird man dasselbe, nachdem es auf seine Eigenschaften, insbesondere auf sein spezifisches Drehungsvermögen, untersucht worden ist, einer wiederholten Ausfällung durch Weingeist aus wässriger Lösung unterwerfen und dann wieder untersuchen: haben durch die Wiederholung der Ausfällung seine Eigenschaften keine Aenderung erlitten, so ist es wahrscheinlich, wenn auch nicht völlig sicher, dass ein chemisch einfacher Körper vorliegt.

Die im Vorigen erwähnten Umstände, sowie die Schwierigkeiten, welche in denjenigen Fällen, in welchen Gemenge vorliegen, einer Trennung der Gemengtheile entgegenstehen, haben zur Folge, dass die Untersuchung der ausser Rohrzucker aus den «Strontianniederschlägen» abgeschiedenen Kohlenhydrate häufig zu unbefriedigenden Resultaten führt. Dies bewog uns, eine genauere Untersuchung dieser Stoffe nur in einer beschränkten Anzahl von Fällen vorzunehmen.

Das im Vorigen Gesagte gilt auch für die Kohlenhydrate, die aus den «Strontianfiltraten» durch Ausfällung mittelst

Weingeist sich abscheiden lassen.¹⁾ Es liegt auf der Hand, dass bei Verarbeitung dieser Flüssigkeiten der Gewinnung reiner, chemisch einfacher Substanzen ebenso grosse, zuweilen vielleicht noch grössere Schwierigkeiten entgegenstehen, als bei der Verarbeitung der « Strontianniederschläge ». Die Mittel, deren wir uns zur Reinigung der gewonnenen Produkte bedienten, waren in beiden Fällen die gleichen.

Die Objecte, die wir nach dem Abschlusse der von Frankfurt und mir publicirten Abhandlung noch auf Rohrzucker untersuchten, waren Pflanzensamen, etiolirte Keimpflanzen und oberirdische Theile grüner Pflanzen. Die grosse Verbreitung des Rohrzuckers in reifen Pflanzensamen ist von uns schon nachgewiesen worden; da aber die früher untersuchten Samen hauptsächlich von Leguminosen und Gramineen stammten, so schien es von Interesse, auch noch die Samen einer im System jenen Gewächsen fernstehenden Pflanzengruppe auf die genannte Zuckerart zu untersuchen; wir wählten dazu die Coniferensamen. Doch haben wir auch noch den Samen einer Leguminose, nämlich *Phaseolus multiflorus*, untersucht. Dies geschah, um diesen Samen hinsichtlich des Rohrzuckergehaltes mit den Keimpflanzen der gleichen Leguminosenart vergleichen zu können. Die Untersuchung einiger Gramineenpflanzen hatte neben der Prüfung auf Rohrzucker den Zweck, über die neben dieser Zuckerart im Saft enthaltenen Kohlenhydrate Aufschluss zu gewinnen.

Der mit Hülfe von Strontianhydrat aus den Extracten abgeschiedene Rohrzucker wurde stets durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt.²⁾ Zu seiner Identificirung dienten, ebenso wie früher, neben dem Aussehen und dem

1) Wir haben diese Kohlenhydrate bis jetzt nur wenig untersucht; in der Beschaffenheit scheinen sie in der Regel mit den in der gleichen Weise aus den zugehörigen Strontianniederschlägen gewonnenen Kohlenhydraten übereinzustimmen.

2) Vor dem Umkrystallisiren besass der Zucker in manchen Fällen ein Aussehen, das von dem gewöhnlichen Aussehen der Rohrzuckerkrystalle bedeutend abwich.

süssen Geschmack der Krystalle, sein spezifisches Drehungsvermögen¹⁾ in wässriger Lösung sowie die folgenden Reactionen:

a) Die Krystalle gaben beim Erhitzen mit Resorcin und Salzsäure eine roth gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten braune Flocken ausschieden (sogenannte Lävulose-*Reaction*).

b) Die wässrige Lösung der Krystalle reducirte nach dem Erhitzen mit Salzsäure die Fehling'sche Lösung, während sie, nicht mit Salzsäure erhitzt, kein Reduktionsvermögen besass.

c) Nach dem Erwärmen mit Invertin²⁾ auf ca. 40° reducirte die wässrige Lösung der Krystalle die Fehling'sche Flüssigkeit.

Dass es sehr leicht ist, den Rohrzucker mit Sicherheit zu erkennen, sobald er in Krystallen vorliegt, ist schon in unserer ersten Abhandlung ausgesprochen worden und darf auch als allgemein bekannt gelten.

Die Kohlenhydrate, die wir ausser Rohrzucker aus den Extracten abscheiden konnten, sind von uns nicht analysirt worden: dass es aber wirklich Kohlenhydrate waren, darf aus ihren Eigenschaften geschlossen werden. Sie waren sehr leicht löslich in Wasser und wurden aus der Lösung durch Weingeist gefällt; durch wiederholte Fällung gereinigt und hierauf im Exsiccator getrocknet, bildeten sie weisse zerreibliche Massen, welche geschmacklos waren oder schwach süsslich schmeckten, beim Erhitzen im Platinschälchen unter starkem Aufblähen verkohlten und dabei den Geruch entwickelten, der den

1) Zur Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens der Rohrzuckerpräparate und der anderen von uns untersuchten Kohlenhydrate diente ein Soleil-Ventzke'scher Polarisationsapparat. Die Angaben, die wir über die Ergebnisse der Bestimmungen im Folgenden machen, gründen sich in jedem Falle auf die Mittel von mehreren Ablesungen. Die Bestimmungen wurden sämmtlich bei Zimmertemperatur ausgeführt. Für reinen Rohrzucker ist $[\alpha]_D$ bekanntlich = + 66,5°.

2) Zur Verwendung kam ein von Merck in Darmstadt bezogenes Invertinpräparat. Vor der Behandlung mit Invertin wurde den Rohrzuckerlösungen ein wenig Thymol zugesetzt.

verbrennenden Kohlenhydraten eigenthümlich ist. Mit Resorcin und Salzsäure gaben sie sämmtlich die sogenannte Lävulose-reaction (es entstand eine rothe Lösung, die sich beim Erkalten unter Abscheidung brauner Flocken trübte). Ihre wässrige Lösung reducirte nicht die Fehling'sche Flüssigkeit; nach dem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure besaßen sie aber starkes Reductionsvermögen. Ihre wässrigen Lösungen zeigten im Polarisationsapparat optische Wirksamkeit. Zieht man nun ferner in Betracht, dass diese Substanzen schwer lösliche, durch Kohlensäure zersetzbare Strontianverbindungen gaben, so kann man kaum daran zweifeln, dass es Kohlenhydrate waren.

Im Folgenden gehe ich zur Mittheilung der Resultate über, welche für die verschiedenen Objecte sich ergaben. Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens des Rohrzuckers und der anderen Kohlenhydrate wirkte Dr. E. Winterstein mit.

A. Samen von *Pinus Cembra*, *Pinus maritima* und *Picea excelsa*.

Die zerkleinerten Samen wurden mit Hülfe von Aether oder Petroläther ziemlich vollständig entfettet und sodann mit Weingeist von 90—92 Volumprocent ausgekocht. Aus den Extracten liess sich auf dem oben beschriebenen Wege Rohrzucker gewinnen.¹⁾ Besonders leicht gelang die Abscheidung des Zuckers bei den Samen von *Pinus Cembra* (Arve oder Zirbelkiefer), weniger leicht bei den Samen von *Pinus maritima* (Seekiefer) und von *Picea excelsa* (Fichte). Die Ausbeute war in allen Fällen nur gering, am grössten bei *Pinus Cembra*. Die Zuckerkryalle gaben die oben angegebenen Reactionen: die Untersuchung im Polarisationsapparat, für welche selbstverständlich die reinsten Präparate verwendet wurden, gab folgende Resultate:

¹⁾ Ueber das Vorkommen von Rohrzucker in den Samen von *Picea excelsa* ist von N. Rongger, der diese Samen in meinem Laboratorium untersuchte, schon in den «Landwirthschaftlichen Versuchstationen», Bd. 51, S. 81 eine Mittheilung gemacht worden; ebendasselbst auf S. 191 findet sich eine Mittheilung von N. Rongger und mir über das Vorkommen von Rohrzucker in den Samen von *Pinus Cembra*.

Rohrzucker aus *Pinus Cembra*:

Eine Lösung, welche in 20 ccm. 1,2 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr 23° S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich $[\alpha]_D = + 66,3^{\circ}$.

Rohrzucker aus *Pinus maritima*:

Eine Lösung, welche in 10 ccm. 0,261 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr $10,2^{\circ}$ S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich $[\alpha]_D = + 67,6^{\circ}$.

Rohrzucker aus *Picea excelsa*:

Eine Lösung, welche in 10 ccm. 0,4292 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr $16,5^{\circ}$ S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich $[\alpha]_D = + 66,5^{\circ}$.

Die im weingeistigen Extract aus den Samen von *Picea excelsa* durch Strontianhydrat hervorgebrachte Fällung enthielt neben Rohrzucker noch ein zweites Kohlenhydrat, welches in starkem Weingeist fast unlöslich war und sich in der oben beschriebenen Weise vom Rohrzucker trennen liess.¹⁾ Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol gereinigt und sodann im Exsiccator getrocknet, bildete es eine reinweisse, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, welche erst nach dem Erhitzen mit Salzsäure die Fehling'sche Lösung reducirte. Seine wässrige Lösung war stark rechtsdrehend $[\alpha]_D = + 105,4^{\circ}$. Beim Erhitzen mit Salpetersäure lieferte es Schleimsäure; die Ausbeute daran, bestimmt nach der von Tollens gegebenen Vorschrift, betrug 29,2%. Obwohl dieses Kohlenhydrat im Drehungsvermögen der Melitose (Raffinose) sehr nahe steht, kann es doch nicht für identisch mit letzterer erklärt werden; denn es gelang nicht, dasselbe in Krystallform überzuführen; auch lieferte es mehr Schleimsäure, als das eben genannte Polysaccharid.

Aus den Samen von *Pinus maritima* wurde eine ähnliche Substanz gewonnen, welche in der gleichen Weise sich vom

¹⁾ Ueber dieses Kohlenhydrat finden sich auch Angaben in der oben citirten Abhandlung N. Rongger's.

Rohrzucker trennen liess und beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure gleichfalls Schleimsäure lieferte.

Auch die Samen von *Pinus Cembra* scheinen neben Rohrzucker noch ein anderes lösliches, durch Strontianhydrat fällbares, Kohlenhydrat zu enthalten. Aus demselben liess sich aber keine Schleimsäure gewinnen.

B. Samen von *Phaseolus multiflorus*.

Aus diesen Samen liess sich mit Hilfe des oben beschriebenen Verfahrens leicht Rohrzucker gewinnen, und zwar lieferten 750 gr. lufttrockener Samen (= 580 gr. Trockensubstanz exclusive Schalen) ungefähr 2,7 gr. Zuckerkrystalle. Diese Krystalle gaben die oben angegebenen Reactionen: die Untersuchung im Polarisationsapparat gab folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, welche in 20 cem. 1,704 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr $33,0^{\circ}$ S.-V. nach rechts: daraus berechnet sich $[\alpha]_D = + 67,0^{\circ}$.

Ein nur einmal aus Weingeist umkrystallisiertes Zuckerpräparat zeigte ein etwas stärkeres Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 68,3^{\circ}$.

Wie in anderen Leguminosensamen, so fand sich auch hier noch ein nicht in Krystallform überführbares Kohlenhydrat vor, welches in starkem Weingeist weniger löslich war, als Rohrzucker. Dasselbe reducirte die Fehling'sche Lösung erst nach dem Erhitzen mit Salzsäure, gab mit Resorcin und Salzsäure die sogenannte Lävulosereaction und lieferte beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure eine ansehnliche Quantität von Schleimsäure (mehr als 25%). Seine wässrige Lösung war stark rechtsdrehend: $[\alpha]_D$ wurde = $+ 110^{\circ}$ gefunden.¹⁾ Wir haben diese Substanz nicht durch wiederholtes Ausfällen mit Weingeist aus wässriger Lösung in ganz reinen Zustand überzuführen gesucht und vermögen daher auch nicht anzugeben, ob sie mit den in anderen Leguminosensamen

¹⁾ Die Zahl bezieht sich auf das im Exsiccator getrocknete, aber noch nicht wasserfreie Produkt.

gefundenen Kohlenhydraten ähnlicher Beschaffenheit identisch ist oder nicht.

C. Cotyledonen der Keimpflanzen von *Phaseolus multiflorus*.

In den Cotyledonen keimender Samen von *Phaseolus multiflorus* vermochte J. Sachs keine Glucose nachzuweisen,¹⁾ obwohl doch nicht bezweifelt werden kann, dass während der Keimung das Stärkemehl der Cotyledonen in lösliche Produkte umgewandelt wurde und dass diese Produkte den wachsenden Theilen der Keimlinge zuflossen. Die Vermuthung, dass hier als gelöstes Kohlenhydrat Rohrzucker sich vorfinde, veranlasste mich, die Cotyledonen von *Phaseolus*keimpflanzen, welche bei schwachem Lichtzutritt 7—8 Tage lang vegetirt hatten, zu untersuchen. Es gelang sehr leicht, aus diesen Cotyledonen nach unserem Verfahren Rohrzucker in Krystallen zu gewinnen. Die Ausbeute war eine relativ grosse; aus ca. 650 gr. frischer Cotyledonen = ca. 166 gr. Trockensubstanz (ohne Schalen) erhielt ich 2,8 gr. Rohrzuckerkrystalle. Diese Krystalle gaben die oben angegebenen Reactionen; die Untersuchung im Polarisationsapparat gab folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, welche in 20 ccm. 1,671 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr $32,1^{\circ}$ S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich $[\alpha]_{\text{D}} = +66,4^{\circ}$.

Ein nur einmal aus verdünntem Weingeist umkrystallisiertes Präparat zeigte ein etwas grösseres Drehungsvermögen ($[\alpha]_{\text{D}} = +69,4^{\circ}$).

Die Ausbeute an Rohrzucker aus den Cotyledonen der Keimpflanzen war mehr als dreimal so gross, wie diejenige, welche ich aus den ungekeimten *Phaseolus*ssamen erhielt. Da es nun ferner wahrscheinlich ist, dass in den Samen der Rohrzucker grösstentheils nicht in den Cotyledonen, sondern im Blatt- und Wurzelkeim sich vorfand, so ergibt sich die Schlussfolgerung, dass in den Cotyledonen während des Keimungsvorgangs Rohrzucker sich gebildet hatte — ein Vorgang, der von mir früher schon für andere Leguminosensamen

¹⁾ Schon erwähnt in unserer ersten Abhandlung, woselbst auch ein Citat sich findet.

nachgewiesen worden ist. Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, dass der Rohrzucker aus den Cotyledonen den wachsenden Theilen der Keimpflanzen zugeführt wurde: er dient also in den Cotyledonen als Entleerungsstoff.

Während aus den ungekeimten Phaseolussamen ausser Rohrzucker noch ein Kohlenhydrat, welches bei der Oxydation Schleimsäure lieferte, zur Abscheidung gebracht werden konnte, gelang dies nicht bei den Cotyledonen der Keimpflanzen. Zwar gab der Rückstand, welcher bei Behandlung des zuckerhaltigen Syrups mit kochendem Weingeist übrig blieb, eine Fällung, als man ihn mit etwas Wasser verdünnte und die Flüssigkeit sodann in absoluten Alkohol goss: aber die so gefällte Substanz gab beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure keine Schleimsäure. Das schleimsäureliefernde Kohlenhydrat, das in den ungekeimten Samen sich vorfand, war demnach während der Keimung umgewandelt worden. Für diese Schlussfolgerung liess sich leicht noch eine weitere Stütze gewinnen. Wenn man die von den Schalen befreiten Phaseolussamen zerkleinert und mit kaltem oder schwach erwärmtem Wasser extrahirt, den Auszug zur Entfernung von Eiweisssubstanzen etc. mit Bleiessig versetzt, das Filtrat vom Bleiniederschlag, nachdem es durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit ist, zum Syrup eindunstet, diesen Syrup in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,15 auflöst und diese Lösung auf ein geringes Volumen eindunstet, so erhält man Schleimsäure (schon bei Anwendung von 20—25 gr. Samenpulver resultirt eine nicht unbeträchtliche Schleimsäuremenge). In der gleichen Weise vermochte ich dagegen aus den Cotyledonen der Keimpflanzen, bei Anwendung von ca. 27 gr. Trockensubstanz, keine Schleimsäure zu erhalten.

Das in den Phaseolussamen enthaltene Kohlenhydrat, welches bei der Oxydation Schleimsäure lieferte, war also während des Keimungsvorganges entweder vollständig oder bis auf einen nicht mehr nachweisbaren Rest verbraucht worden.¹⁾ Das Gleiche gilt, wie früher von uns nachgewiesen

1) Eine Schlussfolgerung, gegen welche sich nur dann ein Einwand erheben liesse, wenn man die unwahrscheinliche Annahme mache

worden ist, für die in den Samen von *Lupinus* enthaltene Lupeose (früher als β -Galactan bezeichnet), sowie für ein ähnliches Kohlenhydrat, das sich in den Samen von *Vicia sativa* vorfindet.

Was für Produkte während des Keimungsvorganges aus diesen Kohlenhydraten entstehen, darüber lässt sich auf Grund der bis jetzt vorliegenden Beobachtungen etwas Bestimmtes nicht aussagen; doch darf es wohl für nicht unwahrscheinlich erklärt werden, dass sie in den keimenden Samen zur Bildung von Rohrzucker verwendet werden.

D. Endosperm der Keimpflanzen von *Ricinus communis*.

Die Abscheidung von Rohrzucker aus diesem Object geschah nicht mit Hilfe des oben beschriebenen Verfahrens, sondern auf ganz anderem Wege. Von jungen, bei schwachem Lichtzutritt gezogenen Keimpflanzen von *Ricinus communis*, bei denen das hypocotyle Glied sich noch nicht gestreckt hatte, wurde das Endosperm abgetrennt und in absoluten Alkohol gebracht in der Absicht, es später auf seine stickstoffhaltigen Bestandtheile zu untersuchen. Als dem Alkohol später noch Aether zugesetzt worden war, schieden sich nach einiger Zeit an der Gefässwand kleine, gut ausgebildete Krystalle ab, welche süß schmeckten und die oben angegebenen Reactionen des Rohrzuckers gaben. Da ihre Quantität nur gering und eine Bestimmung ihres specifischen Drehungsvermögens im Polarisationsapparat daher nicht mit Sicherheit ausführbar war, so untersuchte auf meine Bitte mein College, Herr Professor U. Grubenmann, dieselben krystallographisch; auf Grund dieser Untersuchung erklärte er die Krystalle für Rohrzucker.

Man wird vielleicht annehmen dürfen, dass bei der Umwandlung des im Endosperm von *Ricinus* in grosser Menge enthaltenen Fettes während der Keimung Rohrzucker sich bildet und dass diese Zuckerart also auch hier die Rolle eines Entleerungsstoffes spielt.

wollte, dass jenes Kohlenhydrat sich nur im Blatt- und Wurzelkeim vorgefunden hätte.

E. Kolben von *Zea Mais*.

Wie in den Samen anderer Cerealien, so findet auch in demjenigen von *Zea Mais* bekanntlich während des Reifens starke Anhäufung von Stärkemehl statt. Es ist nicht zu bezweifeln, dass als Material für die Stärkemehlbildung die aus den grünen Pflanzentheilen in die Samen einwandernden Kohlenhydrate dienen. Gesetzt, dass unter diesen Kohlenhydraten Rohrzucker sich findet oder dass letzterer allein hier als Wanderstoff auftritt, so muss in demjenigen Theile des Maiskolbens, den man als die Spindel bezeichnet, Rohrzucker sich nachweisen lassen. Dies gelang in der That leicht, wie aus den nachfolgenden Angaben zu ersehen ist.

Von noch unreifen Maiskolben, die im August von den Pflanzen abgetrennt worden waren, entfernten wir die Körner und die darunter liegende Gewebeschicht; die dabei übrig gebliebenen fleischigen Theile, die sogenannten Spindeln, wurden mit dem Messer zerkleinert und dann sofort mit Weingeist ausgekocht. Den weingeistigen Auszug verarbeiteten wir in der früher beschriebenen Weise. Aus dem dabei erhaltenen Strontian Niederschlag liess sich leicht Rohrzucker in Krystallen gewinnen. Die Krystalle gaben die oben angegebenen Reactionen. Die Untersuchung im Polarisationsapparat gab folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, welche in 20 ccm. 1,200 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr $22,7^{\circ}$ S.-V. nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +65,5^{\circ}$.

Der Strontian Niederschlag schien neben Rohrzucker andere Kohlenhydrate nicht, oder doch wenigstens nur in sehr geringer Menge zu enthalten.

F. Grüne Pflanzen von *Avena sativa* (Hafer).

Die Haferpflanzen, die wir für den Versuch verwendeten, wurden im Juli dem Felde entnommen, in einer Wachstumsperiode, in welcher die Aehrenbildung noch nicht begonnen hatte. Sie wurden über dem Boden abgeschnitten, mit einem sogenannten Wiegemesser möglichst gut zerkleinert und dann

sofort mit Weingeist von ca. 90 Volumprocent ausgekocht. Der weingeistige Auszug wurde in der oben beschriebenen Weise verarbeitet. Der dabei erhaltene voluminöse Strontian-niederschlag liess sich schwer auswaschen. Bei der Zerlegung mittelst Kohlensäure lieferte derselbe eine ziemlich stark gefärbte Flüssigkeit, bei deren Verdunstung ein braun gefärbter Syrup resultirte. Dieser Syrup wurde zur Gewinnung von Rohrzucker mit kochendem 95^o/oigen Weingeist behandelt. Die so gewonnene Lösung musste einer wiederholten Reinigung (durch Eindunsten und Wiederausziehen mit kochendem Weingeist) unterworfen werden, ehe der Rohrzucker daraus krystallisirte. Der durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigte Zucker gab die oben angegebenen Reactionen. Die Untersuchung im Polarisationsapparat gab folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm. 0,300 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr 11,5^o S.-V. nach rechts; daraus berechnet sich $[\alpha]_D = + 66,3^{\circ}$.

Die Ausbeute an Rohrzucker war nicht gross: aus 3 kg. frischer Haferpflanzen erhielten wir nur etwa 0,5 gr. reine Rohrzuckerkrystalle (doch waren die Reinigungsoperationen mit starkem Substanzverluste verbunden; die ursprünglich vorhandene Rohrzuckerquantität war also ohne Zweifel bedeutend grösser).

Den braun gefärbten Rückstand, welcher übrig geblieben war, als der bei Verarbeitung des Strontian-niederschlags erhaltene Syrup behufs Extraction des Rohrzuckers wiederholt mit kochendem 95^o/oigen Weingeist behandelt wurde, lösten wir in Wasser und behandelten die Lösung zur Entfärbung mit Thierkohle. Da die Flüssigkeit mit Phosphorwolframsäure einen, allerdings nicht starken, Niederschlag gab, so setzten wir dieses Reagens zu, solange noch ein Niederschlag entstand, befreiten das Filtrat durch Barytwasser von der überschüssigen Phosphorwolframsäure und dunsteten es sodann im Wasserbade zum dünnen Syrup ein, nachdem es zuvor noch durch Ammoncarbonat von einer geringen, darin noch vorhandenen Baryt- oder Strontianmenge befreit worden war. Den Syrup gossen wir in absoluten Alkohol, wobei eine sehr starke Fällung entstand.

Die gefällte Substanz wurde durch 7—8 maliges Wiederauflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol gereinigt: behufs Entfärbung wurde noch mehrmals Behandlung mit Thierkohle eingeschaltet.

Das so gewonnene Produkt stimmte im Verhalten mit der von Frankfurt und mir¹⁾ aus grünen Roggenpflanzen dargestellten Secalose (wahrscheinlich $C_{18}H_{32}O_{16}$) überein. Es bildete eine völlig weisse, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, welche mit Resorcin und Salzsäure die sogenannte Lävulosereaction gab und nach dem Erhitzen mit einer verdünnten Mineralsäure die Fehling'sche Lösung stark reducirte. Sie war leicht invertirbar durch Säuren und lieferte bei der Inversion allem Anschein nach nur Fruchtzucker (Lävulose, d-Fructose). Ueber die Einzelheiten der bezüglichen Versuche ist Folgendes mitzuthellen: 6,0 gr. des Kohlenhydrats wurden mit 7¹/₂ ccm. Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,156 und ca. 100 ccm. Wasser eine Stunde lang auf 80° erhitzt. Die Flüssigkeit wurde sodann mit Hülfe von Baryumcarbonat von der Schwefelsäure befreit und im Wasserbade zum Syrup eingedunstet. Den Syrup behandelte ich mit heissem 95° igeigen Weingeist, wobei derselbe zum grössten Theil in Lösung ging. Die nach dem Erkalten vom Ungelösten abgegossene weingeistige Flüssigkeit lieferte beim Verdunsten einen stark süss schmeckenden Syrup, welcher stark linksdrehend war ($[\alpha]_D$ würde = ca. — 82° gefunden²) und mit Resorcin und Salzsäure starke Lävulosereaction gab. Das nach bekannter Methode³⁾ dargestellte Osazon des Zuckers schmolz bei 205° und besass also den Schmelzpunkt des Glucosazons. Diese Versuchsergebnisse führen zu der Schlussfolgerung, dass bei der Inversion des Kohlenhydrats Fruchtzucker (d-Fructose) entstanden war. Um auf das Vorhandensein anderer Inversionsprodukte zu prüfen, wurde zunächst eine

1) Diese Zeitschrift, Bd. XX, S. 537.

2) Berechnet auf Grund einer Bestimmung des Trockensubstanzgehalts der Zuckerlösung, deren Resultat nur als approximativ gelten kann.

3) Wir verfahren so, wie es in unserer ersten Abhandlung auf Seite 541 angegeben worden ist.

Lösung von 2—3 gr. des Kohlenhydrats in ca. 30 cem. vom specifischen Gewicht 1,15 im Wasserbade auf $\frac{1}{3}$ des Volumens eingedampft. Die Flüssigkeit lieferte, auch nach dem Erkalten, keine Schleimsäure, dagegen enthielt sie viel Oxalsäure, welche leicht in Krystallen zu gewinnen war. Um auch das Vorhandensein von Zuckersäure unter den Oxydationsprodukten zu prüfen, wurde eine Auflösung von 5—6 gr. des Kohlenhydrats in ca. 30 cem. Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,15 im Wasserbade zum Syrup eingedampft: der Versuch, aus diesem Syrup das saure Kaliumsalz der Zuckersäure darzustellen, gab aber ein negatives Resultat. Auch Mannose liess sich, nach bekanntem Verfahren, unter den Inversionsprodukten nicht nachweisen. Es scheint also, dass bei der Inversion des Kohlenhydrats nur Fruchtzucker entstand. Dass das Gleiche für die Secalose gilt, ist von S. Frankfurt und mir nachgewiesen worden.

Die Untersuchung des Kohlenhydrats im Polarisationsapparat gab folgendes Resultat: Eine wässrige Lösung, welche in 20 cem. 1,485 gr. wasserfreie Substanz¹⁾ enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr $13,6^\circ$ nach links. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = -31,7^\circ$, während für Secalose im Mittel $[\alpha]_D = -28,75^\circ$ gefunden wurde. Auf die Differenz von ca. 3° kann bei der Uebereinstimmung, welche die beiden Substanzen im übrigen Verhalten und insbesondere auch in der Beschaffenheit der Inversionsprodukte zeigten, nicht viel Gewicht gelegt werden — umsoweniger als alle von uns untersuchten Präparate nicht völlig frei von Asche und demnach nicht absolut rein waren. Es ist also höchstwahrscheinlich, dass unser Produkt identisch mit Secalose ist.

Das Kohlenhydrat, auf welches sich die im Vorigen gemachten Mittheilungen beziehen, fand sich in den Haferpflanzen in weit grösserer Menge vor, als der Rohrzucker: die Ausbeute daran war ungefähr 20 mal so gross, als die Ausbeute an Rohrzucker.

¹⁾ Der Feuchtigkeitsgehalt des für die Untersuchung verwendeten Präparats wurde durch Trocknen im Wasserstoffstrom bei 100° bestimmt.

G. Grüne Pflanzen von *Lolium italicum* (Italienisch Raygras.)

Die zur Untersuchung verwendeten Raygraspflanzen waren im Garten unseres Institutes gewachsen und wurden im Juli geerntet, als sie eine Höhe von ca. 30 cm. über dem Boden erreicht hatten: die Bildung von Blüthen hatte bei ihnen noch nicht begonnen. Sie wurden über dem Boden abgeschnitten, mit Hilfe eines Wiegemessers möglichst fein zerkleinert und dann sofort mit 90° ige Weingeist ausgekocht. Den Auszug verarbeiteten wir in der früher beschriebenen Weise. Aus dem dabei erhaltenen Strontianniederschlag liess sich leicht Rohrzucker in Krystallen gewinnen. Die Krystalle gaben die oben angegebenen Reactionen. Die Untersuchung im Polarisationsapparat gab folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, welche in 10 ccm. 0,333 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr 12,5° S.-V. nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = + 64,8^\circ$.

Für ein nur einmal aus verdünntem Weingeist umkrystallisiertes Präparat wurde ein etwas geringeres Drehungsvermögen ($[\alpha]_D = + 63,3^\circ$) gefunden, vermuthlich deshalb, weil dem Zucker noch etwas von dem linksdrehenden Kohlenhydrat anhaftete, welches neben ihm im Strontianniederschlag enthalten war. Dieses andere Kohlenhydrat, welches in starkem Weingeist sich nicht löste und in der früher beschriebenen Weise vom Zucker getrennt wurde, scheint mit der Secalose und also auch mit dem in den Haferpflanzen neben Rohrzucker enthaltenen Kohlenhydrat identisch zu sein. Durch mehrmaliges Fällen mittelst Alkohols aus wässriger Lösung gereinigt und sodann im Exsiccator getrocknet, bildete es eine weisse, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, welche mit Resorcin und Salzsäure die sogenannte Lävulosereaction gab und nach dem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure die Fehling'sche Lösung stark reducirte. Um zu prüfen, ob auch dieses Kohlenhydrat bei der Inversion Fruchtzucker lieferte, wurden 2—3 gr. davon mit 2—3 ccm. Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,156 und ca. 50 ccm. Wasser eine Stunde lang auf 80° erhitzt. Die mit Hilfe von Baryumcarbonat von der Schwefelsäure be-

treite Flüssigkeit wurde sodann zum Syrup eingedunstet. Den Syrup behandelte ich mit kochendem 95%igen Weingeist, wobei er zum grössten Theil in Lösung ging. Die nach dem Erkalten vom Ungelösten abgegossene Flüssigkeit lieferte beim Verdunsten einen süss schmeckenden Syrup, welcher stark linksdrehend war ($[\alpha]_D$ wurde ungefähr $= -88^\circ$ gefunden).¹⁾ Das in bekannter Weise dargestellte Osazon des Zuckers schmolz bei 205° und besass demnach den Schmelzpunkt des Glucosazons. Daraus ist zu schliessen, dass auch dieses Kohlenhydrat bei der Inversion Fruchtzucker (d-Fructose) lieferte.

Die Untersuchung des Kohlenhydrats im Polarisationsapparat lieferte folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, welche in 10 ccm. 0,8972 gr. wasserfreie Substanz²⁾ enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr $12,6^\circ$ S.-V. nach links: daraus berechnet sich $[\alpha]_D = -24,3^\circ$.

Das aus dem Raygras dargestellte Kohlenhydrat besass also ein etwas geringeres Drehungsvermögen als die Secalose. Die Ursache dafür kann aber darin liegen, dass wir bei der Reinigung dieses Kohlenhydrates, welches nur in relativ geringer Quantität erhalten wurde, die Ausfällung mittelst Weingeist aus wässriger Lösung nicht so oft wiederholen konnten, wie dies bei der Secalose geschehen ist. Gesetzt aber, dass jenes Kohlenhydrat mit Secalose nicht identisch ist, so muss es doch jedenfalls für eine der letzteren sehr ähnliche Substanz erklärt werden.

Wie in den Haferpflanzen, so fand sich auch im Raygras dieses andere Kohlenhydrat zweifellos in weit grösserer Quantität vor, als der Rohrzucker.

Die im Vorigen mitgetheilten Resultate, zu denen wir bei der Untersuchung von neun vegetabilischen Objecten gelangt

1. Berechnet auf Grund einer Bestimmung des Trockensubstanzgehalts der Zuckerlösung, deren Resultat nur als approximativ gelten kann.

2) Der Feuchtigkeitsgehalt des für die Untersuchung verwendeten Präparats wurde durch Austrocknen bei 100° im Wasserstoffstrom bestimmt.

sind, bringen Bestätigungen für die in unserer ersten Abhandlung ausgesprochenen Schlussfolgerungen.

Die von S. Frankfurt und mir ausgeführte Untersuchung führte n. A. zu dem Ergebniss, dass der Rohrzucker in reifen Pflanzensamen in grosser Verbreitung, wenn auch nur in kleinen Quantitäten, sich vorfindet. Eine neue Stütze für diese Schlussfolgerung bildet die Thatsache, dass auch in den Samen von Gewächsen, die zu den Gymnospermen gehören, nämlich in den Samen der Coniferen, die genannte Zuckerart vorkommt.

Man darf annehmen, dass der Rohrzucker für die Samen als leicht verwendbarer Reservestoff von Wichtigkeit ist, obwohl er in ihnen nur in kleinen Mengen enthalten ist. Er findet sich, soweit dies bis jetzt untersucht worden ist, vorzugsweise im Blatt- und Wurzelkeim vor¹⁾ und kommt wahrscheinlich zur Verwendung, sobald die Entwicklung des Keimlings beginnt. Dass aber während der Entwicklung der Keimpflanzen der Rohrzuckergehalt derselben nicht abnimmt, sondern im Gegentheil sich vermehrt, ist an mehreren Objecten nachgewiesen worden. Den ersten und sichersten Beweis dafür lieferte die Untersuchung der Keimpflanzen von *Lupinus luteus*: in denselben fanden wir Rohrzucker in beträchtlicher Menge, während diese Zuckerart in den ungekeimten Lupinussamen nicht nachgewiesen werden konnte.²⁾ Bei *Vicia sativa* fand sich in Stägigen Keimpflanzen mehr Rohrzucker vor, als in den ungekeimten Samen: das Gleiche schien bei *Helianthus annuus* der Fall zu sein. Nach Brown und Morris verwandelt sich im Gerstenmalz die bei Umwandlung der stickstofffreien Reservestoffe des Endosperms entstandene Maltose später in Rohrzucker.³⁾ Im Einklang mit obiger Schlussfolgerung stehen die in dieser Abhandlung mitgetheilten Be-

1) Für eine Graminee (*Triticum vulgare*) ist dies mit Sicherheit nachgewiesen worden, höchstwahrscheinlich gilt es auch für die zu den Leguminosen gehörende *Arachis hypogaea*.

2) E. Schulze, Ueber die Bildung von Rohrzucker in Keimpflanzen von *Lupinus luteus*. Berichte der d. Botan. Gesellschaft, 1889, Bd. VII, Seite 280.

3) Wie schon in unserer ersten Abhandlung erwähnt worden ist.

obachtungen: es gelang uns, bei *Phaseolus multiflorus* und *Ricinus communis* Rohrzucker in denjenigen Theilen der Keimpflanzen nachzuweisen, in welchen die der Umwandlung unterliegenden Reservestoffe vorzugsweise enthalten sind, nämlich in den Cotyledonen bezw. im Endosperm.

Wenn man aber auf Grund dieser Beobachtungen auch annehmen darf, dass in den genannten Objecten bei der Entleerung der Reservestoffbehälter der Rohrzucker eine Rolle spielt, so ist damit noch nicht gesagt, dass dies in allen Keimpflanzen der Fall ist. Es ist sehr wohl möglich, dass bei jenem Vorgang der Rohrzucker zuweilen durch andere Kohlenhydrate, z. B. durch Maltose, vertreten wird.¹⁾

Der bei der Entleerung von Reservestoffbehältern sich bildende Rohrzucker dient in den bezüglichen Objecten als Wanderstoff. Dass diese Zuckerart in der Pflanze auch in anderen Vegetationsperioden die gleiche Rolle spielt, ist von früher her schon bekannt (man vergl. unsere erste Abhandlung).²⁾ Ein Beispiel dafür bildet auch das jetzt von uns nach-

1. In den Berichten der deutsch. Botan. Gesellsch., Bd. XIV, S. 210, macht K. Puriewitsch in seiner Abhandlung über die selbstthätige Entleerung der von den Samen abgetrennten Reservestoffbehälter mit Hilfe einer kleinen Gypssäule, die mit ihrer Basis in Wasser steht, die Mittheilung, dass die dabei erhaltene Flüssigkeit neben direkt reducirenden Kohlenhydraten in den meisten Fällen auch solche enthielt, die erst nach der Inversion die Fehling'sche Lösung reducirten; die Menge der letzteren betrug nach seinen Bestimmungen bei einigen Objecten ca. 20% von der ganzen Kohlenhydratmenge, bei einem anderen nur 2—3% davon. Bei drei Objecten, nämlich bei *Phoenix dactilifera*, *Dahlia variabilis* und *Alium Cepa*, wurden nur direkt reducirende Kohlenhydrate vorgefunden. Unter den letzteren kann, neben Glucose, Maltose sich vorgefunden haben, unter den erst nach der Inversion reducirenden Kohlenhydraten Rohrzucker. Die Zahlen, welche Puriewitsch für das Mengenverhältniss zwischen reducirenden und nicht direkt reducirenden Kohlenhydraten angibt, können freilich als genau zutreffende kaum betrachtet werden; denn neuere Erfahrungen haben gezeigt, dass einer genauen Bestimmung der in einem Pflanzenextract enthaltenen invertirbaren Kohlenhydrate in manchen Fällen unübersteigliche Schwierigkeiten entgegenstehen (man vergl. unsere erste Abhandlung, S. 542).

2. Man vergleiche auch W. Pfeffer, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl. Bd. I, S. 472.

gewiesene Auftreten des Rohrzuckers in der Spindel des Maiskolbens. Die reifenden Maiskörner, in denen Stärkemehl sich anhäuft, müssen das Material für die Stärkemehlbildung aus der Spindel erhalten. Die Annahme, dass der in der Spindel in beträchtlicher Quantität sich vorfindende Rohrzucker in die reifenden Körner übergeht und sich dort in Stärkemehl umwandelt, darf wohl als eine berechtigte gelten.

Auch der in jungen grünen Hafer- und Raygraspflanzen enthaltene Rohrzucker darf wohl als in der Wanderung begriffenes Kohlenhydrat angesehen werden. Die genannten Pflanzen, ebenso wie die früher von uns untersuchten Roggenpflanzen, enthielten aber nur wenig Rohrzucker: in weit grösserer Menge fanden sich in ihnen andere leicht lösliche invertirbare Kohlenhydrate vor. Das aus Roggenpflanzen abgeschiedene Kohlenhydrat solcher Art haben wir als Secalose bezeichnet: die Kohlenhydrate aus Hafer- und Raygraspflanzen scheinen mit dieser Secalose identisch zu sein.

In den von S. Frankfurt und mir untersuchten Objecten wurde der Rohrzucker fast ausnahmslos von anderen löslichen invertirbaren Kohlenhydraten begleitet, deren Quantität oft viel grösser war, als diejenige des Rohrzuckers. Das Gleiche gilt auch für die später von uns untersuchten Objecte. Dass diese Erfahrung sowohl bei dem qualitativen Nachweis des Rohrzuckers als auch bei seiner quantitativen Bestimmung berücksichtigt werden muss, sei hier noch einmal hervorgehoben. Die von J. Sachs angegebene mikrochemische Reaction auf Rohrzucker, welche auf der Eigenschaft des letzteren, mit Kupfersulfat und Kalilauge eine blaue Lösung zu geben, beruht, ist unbrauchbar, falls daneben andere lösliche Kohlenhydrate sich vorfinden.¹⁾ Wenn man ferner aus der Glucosemenge, die in einem Pflanzenextract beim Kochen mit einer verdünnten Mineralsäure sich gebildet hat, den Rohrzuckergehalt des Extracts berechnen will, so wird man in den meisten Fällen ganz un-

¹⁾ Dass auch das Vorhandensein von gewissen organischen Säuren oder von mehrwerthigen Alkoholen diese Reaction zu einer trügerischen machen kann, ist in unserer ersten Abhandlung auf Seite 512 erwähnt worden.

richtige Resultate erhalten. Man könnte denken, dass man in solcher Weise wenigstens den Gesamtgehalt des Extracts an invertirbaren Kohlenhydraten genau ermitteln könnte. Aber auch dieses Ziel lässt sich auf diesem Wege in der Regel nicht erreichen, aus Gründen, die schon in unserer ersten Abhandlung auf S. 542 dargelegt worden sind.¹⁾

¹⁾ Man vergleiche auch die Mittheilungen, die ich über diesen Gegenstand in der Chemikerzeitung 1894, Nr. 29; sowie in den Landwirthsch. Versuchsstationen, Bd. 48, Seite 439—441, gemacht habe.