

## Beiträge zur Kenntniss der Hemicellulosen.

Von

E. Schulze und N. Castoro.

Aus dem agriculturchemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.

(Der Redaction zugegangen am 15. Oktober 1902.)

### I.

Wie durch früher ausgeführte Arbeiten<sup>1)</sup> bewiesen wurde, enthalten die Cotyledonen der Samen von *Lupinus luteus* und *Lupinus angustifolius* eine beträchtliche Quantität von den in heissen verdünnten Mineralsäuren leicht löslichen Zellwandbestandtheilen, die von E. Schulze als Hemicellulosen bezeichnet worden sind; als besonders reich daran erwiesen sich die Samen der zuletzt genannten Lupinusart. Bei der Hydrolyse lieferten diese Zellwandbestandtheile Galactose und eine Pentose. Dass die letztere nichts anderes als Arabinose war, konnte zwar sehr wahrscheinlich gemacht werden, doch gelang es nicht, ein reines, von Galactose freies Arabinosepräparat darzustellen.

Im Folgenden theilen wir die Resultate mit, die wir bei Untersuchung einer dritten Lupinusart, nämlich *Lupinus hirsutus*, erhielten. Dass wir auch diese Samen noch auf Hemicellulosen untersuchten, wurde durch folgende Umstände veranlasst: Von Herrn Dr. C. Schellenberg wurde uns mitgetheilt, dass bei *Lupinus hirsutus* sich in den Cotyledonen noch stärkere Zellwandverdickungen finden, als bei *Lupinus angustifolius* und *Lupinus luteus*; es war daher anzunehmen, dass die Samen

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Band XIV, S. 227, Band XVI, S. 387 und Band XIX, S. 38.

der zuletzt genannten Lupinusart besonders reich an Hemicellulosen und demnach ein sehr günstiges Object für das Studium dieser Zellwandbestandtheile seien. Wenn ferner diese Hemicellulosen, wie man von vornherein vermüthen durfte, bei der Hydrolyse die gleichen Glucosen lieferten, wie die Hemicellulosen der anderen Lupinussamen, so durfte man hoffen, aus ihnen Arabinose in so grosser Menge zu erhalten, dass diese Zuckerart mit Hülfe des vor Kurzem von O. Ruff und G. Ollendorff<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahrens von den anderen Glucosen getrennt und in reinem Zustande gewonnen werden konnte. Diesen Erwartungen haben die Ergebnisse der Untersuchung auch vollkommen entsprochen.

Ueber die Art und Weise, in der wir behufs Gewinnung eines an Hemicellulosen reichen Rückstandes die Samen von *Lupinus hirsutus* behandelten, ist Folgendes anzugeben: Die Samen wurden, nachdem sie in Wasser aufgeweicht worden waren, von den Schalen befreit, dann wieder getrocknet, auf einer Mühle gemahlen, durch Behandlung mit Aether vom grössten Theil des Fettes befreit, schliesslich mit Hülfe der Dreef'schen Reibe in ein staubfeines Pulver verwandelt. Dieses Pulver behandelten wir zur Entfernung der Eiweisssubstanzen u. s. w. mit 0.1% iger kalter Natronlauge, dann mit noch stärker verdünnter Lauge, schliesslich mit Wasser. Wir trennten die Extracte durch Abhebern vom Ungelösten, nachdem letzteres sich in der Flüssigkeit gut abgesetzt hatte. Dasselbe wurde durch Decantiren mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction ausgewaschen, dann brachten wir es mit verdünntem Weingeist aufs Filter. Der Filterinhalt wurde später mit absolutem Alkohol in einer Reibschale gut verrieben, nach mehrtägigem Verweilen unter dem Alkohol wieder aufs Filter gebracht, zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit Aether ausgewaschen, schliesslich in einem Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Er bildete nun eine völlig weisse, leicht zerreibliche, im Aussehen dem Stärkemehl ähnliche Masse.

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 32, S. 3235.

Ehe wir über die Zusammensetzung und das Verhalten dieses an Hemicellulosen sehr reichen Rückstandes nähere Angaben machen, wollen wir über die Quantität, in welcher dieser Rückstand aus den entschälten Samen gewonnen wurde, etwas mittheilen. Bei Ausführung der Versuche, die zur Quantitätsbestimmung dienten, verfahren wir im Wesentlichen in der vorher beschriebenen Weise: doch verwendeten wir ein Samenpulver, welches zur möglichst vollständigen Entfernung des Fettes noch einmal mit Aether behandelt worden war. Beim Abhebern der alkalischen Extracte und des Waschwassers gaben wir uns selbstverständlich Mühe, von dem unlöslichen Rückstand nichts zu verlieren: da es fraglich ist, ob dieses Ziel ganz vollständig erreicht wurde, so sind die für das Gewicht des Rückstandes unten angegebenen Zahlen vielleicht ein wenig zu niedrig.<sup>1)</sup> Nachdem der Rückstand zunächst durch Decantiren mit Wasser ausgewaschen worden war, wurde er auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, successive mit Wasser, verdünntem und absolutem Alkohol und Aether ausgewaschen, dann bei 100—105° getrocknet und gewogen. Wir erhielten folgende Zahlen:

a) 10 g des lufttrockenen entfetteten Samenpulvers, enthaltend 8,63 g Trockensubstanz, gaben 3,0202 g Rückstand = 35,00% der Trockensubstanz.

b) 10 g des lufttrockenen entfetteten Samenpulvers, enthaltend 8,63 g Trockensubstanz, gaben 3,0096 g Rückstand = 34,87% der Trockensubstanz.

Im Mittel lieferten also 100 Theile Trockensubstanz 34,94 Theile Rückstand. Da die entschälten Samen 7,03% Fett enthalten, so beträgt das Gewicht des Rückstandes 32,4% der fetthaltigen, schalenfreien Samentrockensubstanz.

In dem in solcher Weise erhaltenen Rückstand bestimmten wir den Gehalt an Stickstoff (nach Kjeldahl's Methode) und an Asche. Für die Bestimmungen wurden zwei Präparate jenes Rückstandes verwendet.

<sup>1)</sup> Auch löst die verdünnte Lauge vielleicht etwas Hemicellulose.

Präparat I.

a) 0.863 g wasserfreie Substanz gaben	0.00292 g	= 0.34% N.
b) 0.863 " " " "	0.00306	= 0.35% N.
c) 0.5696 " " " "	0.0117	= 2.05% Asche.

Präparat II.

a) 0.8934 g wasserfreie Substanz gaben	0.00181 g	= 0.20% N.
b) 0.8934 " " " "	0.00174	= 0.19% N.
c) 0.8934 " " " "	0.0140	= 1.56% Asche.

Das Präparat I war also etwas reicher an Stickstoff und an Asche als Präparat II. Im Mittel betrug der Stickstoffgehalt 0.27% o, der Aschengehalt 1.81% o. Nimmt man an, dass der Stickstoff in Form von Proteinstoffen sich vorfand und dass die letzteren 16% o Stickstoff enthielten, so berechnet sich der Proteingehalt des Rückstandes auf 1.69% o; für die Zusammensetzung des wasserfreien Rückstandes ergeben sich dann folgende Zahlen:

Proteinstoffe . . . . .	1.69% o
Stickstofffreie organische Stoffe . . . . .	96.50% o
Asche . . . . .	1.81% o
	100.00% o

Dass dieser an Stickstoff und an Asche sehr arme Rückstand sehr reich an Hemicellulose war, ist aus seinem Verhalten gegen kochende 1 1/4% oige Schwefelsäure zu schliessen; er löste sich in dieser Säure bis auf einen kleinen Rest. Das Nähere ist aus folgenden Angaben zu ersehen:

a) Bei einstündigem Kochen von 1.7868 g wasserfreier Substanz mit 1 1/4% oiger Schwefelsäure blieben 0.1186 g oder 6.08% o der angewendeten Substanz ungelöst.

b) Bei zweistündigem Kochen von 1.7868 g wasserfreier Substanz mit 1 1/4% oiger Schwefelsäure blieben 0.1020 g oder 5.71% o der angewendeten Substanz ungelöst.

Nimmt man an, dass der ungelöste Rest ausschliesslich aus Cellulose bestand und dass von letzterer sich nichts in der verdünnten Schwefelsäure gelöst hatte — Annahmen, die freilich wohl von der Wahrheit mehr oder weniger abweichen

können —, so gelangt man zu der Schlussfolgerung, dass der für diese Versuche verwendete Rückstand, welcher nach der oben gegebenen Zusammenstellung im Ganzen 96,5% stickstofffreie Substanz enthielt, ungefähr 90% Hemicellulosen einschloss.

Dass diese Hemicellulosen bei der Hydrolyse die gleichen Glucosen geben würden, wie die in den Cotyledonen der früher untersuchten Lupinussamen enthaltenen Hemicellulosen, konnte aus dem Verhalten des für die beschriebenen Versuche verwendeten Rückstandes für wahrscheinlich erklärt werden. Eine Probe dieses Rückstandes gab beim Erhitzen mit Salzsäure und Phloroglucin eine kirschrothe Flüssigkeit; als eine andere Probe der gleichen Substanz mit verdünnter Salpetersäure eine Zeit lang erhitzt, die dabei entstandene Lösung sodann vom Ungelösten getrennt und auf ein geringes Volumen eingedunstet wurde, schied sich Schleimsäure aus. Man durfte also erwarten, dass die fraglichen Hemicellulosen bei der Hydrolyse Galactose und eine Pentose liefern würden.

Um diese Producte in einer für die nähere Untersuchung geeigneten Quantität zu erhalten, erhitzen wir ein grösseres Quantum jenes Rückstandes ungefähr 2 Stunden lang im Glaskolben am Rückflusskühler, trennten die dabei entstandene Lösung nach dem Erkalten durch Filtration vom Ungelösten, fügten nun noch so viel Schwefelsäure hinzu, dass die Flüssigkeit ca. 2% davon enthielt und erhitzen dann noch einige Stunden lang am Rückflusskühler. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit Hilfe von Baryumhydroxyd von der Schwefelsäure befreit und im Wasserbade zum Syrup eingedunstet. Diesen Syrup behandelten wir mit siedendem 95% igen Alkohol, wobei ein Theil in Lösung ging; die Lösung lieferte beim langsamen Verdunsten Krystallkrusten. Den ungelöst gebliebenen Theil des Syrups erhitzen wir sodann mit Weingeist unter Zusatz von etwas Wasser, bis er sich zum grössten Theil gelöst hatte. Die Lösung wurde eingedunstet; der dabei erhaltene Syrup verwandelte sich bei längerem Stehen zum grössten Theil in Krystalle. Die letzteren wurden, um sie von der Mutterlauge zu befreien, auf eine Thouplatte gebracht und sodann aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Die Untersuchung des in

dieser Weise erhaltenen Productes im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat gab folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, die in 20 ccm 2,0 g Substanz enthielt, drehte im 100 mm-Rohr bei 17–18° C. 23,2° nach rechts; demnach ist  $[\alpha]_D = -79,8^\circ$ .

Das Product wurde nun noch einmal umkrystallisirt und zwar in der Weise, dass es in wenig Wasser gelöst, die Lösung sodann mit absolutem Alkohol versetzt wurde, worauf bald Krystallkrusten sich ausschieden. Die Untersuchung der letzteren im Polarisationsapparat lieferte folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, die in 20 ccm 2,0 g Substanz enthielt, drehte im 100 mm-Rohr bei 17–18° C. 23,55° S. V. nach rechts (Mittel mehrerer Beobachtungen); demnach ist  $[\alpha]_D = -81,0^\circ$ .

Das Drehungsvermögen dieser Krystalle stimmt also mit demjenigen der Galactose gut überein. Dass der von uns dargestellte Zucker Galactose war, wird ausserdem noch durch das Ergebniss einer Schleimsäurebestimmung bewiesen:

2,3 g des Zuckers lieferten 1,75 g = 76,1% Schleimsäure (bekanntlich liefert die Galactose 75–78% Schleimsäure).

Unser Hauptaugenmerk war auf die Isolirung der neben Galactose noch entstandenen Pentose gerichtet. Es war anzunehmen, dass die letztere sich vorzugsweise in der bei Behandlung des Zuckersyrups mit kochendem 95% igen Alkohol entstandenen Lösung und in der nach dem Auskrystallisiren der Galactose verbliebenen Mutterlauge vorfand. Wir brachten diese Flüssigkeiten auf eine geeignete Concentration, fügten so viel Wasser zu, dass eine ca. 75 Volumprocent Weingeist enthaltende Lösung entstand, und setzten dann nach der Vorschrift von O. Ruff und G. Ollendorff (loc. cit.) eine weingeistige Lösung von Benzylphenylhydrazin zu. Bald schied sich in fast farblosen Krystallen ein Hydrazon aus. Dasselbe wurde aus kochendem absoluten Alkohol umkrystallisirt. Es stimmte im Aussehen vollständig mit einem Hydrazon überein, das wir in gleicher Weise aus einem Arabinosepräparat unserer Sammlung dargestellt hatten, und schmolz gleichzeitig mit diesem

bei 172—174°. Die oben genannten Autoren geben 174° als Schmelzpunkt des Benzylphenylhydrazons der Arabinose an.

Wir zerlegten dieses Product nun durch Formaldehyd nach der von Ruff und Ollendorff (loc. cit.) gegebenen Vorschrift. Das Hydrazon des Formaldehyds wurde durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether entfernt. Die Zuckerlösung wurde zur Entfernung des Formaldehyds mit Wasser wiederholt eingedunstet, sodann mit Thierkohle entfärbt, hierauf im Wasserbade eingengt und nun mit absolutem Alkohol versetzt. Bald schied sich in völlig farblosen Krystallen eine Zuckerart aus, welche die Eigenschaften der Arabinose zeigte. Beim Erhitzen mit Salzsäure und Phloroglucin gab sie eine kirschrothe Flüssigkeit. Die Untersuchung im Polarisationsapparat gab folgende Resultate:

a) Eine wässerige Lösung, die in 10 cem 1 g Substanz enthielt, drehte im 100 mm-Rohr bei 18° C. 30,25° S. V. nach rechts (Mittel mehrerer Ablesungen): demnach ist  $[\alpha]_D = +104,1^\circ$ .

b) Eine wässerige Lösung, die in 10 cem 0,5 g enthielt, drehte unter den gleichen Bedingungen 15,1° S. V. nach rechts: demnach ist  $[\alpha]_D = +103,6^\circ$ .

Bekanntlich ist für Arabinose  $[\alpha]_D = +104—105^\circ$ . Die im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnisse beweisen also, dass die von uns isolirte Zuckerart Arabinose war. Dass uns ihre Reindarstellung gelang, verdanken wir der von Ruff und Ollendorff beschriebenen trefflichen Methode.

Wir konnten somit nachweisen, dass der aus den Samen von *Lupinus hirsutus* dargestellte Rückstand beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Galactose und Arabinose lieferte. Die zuerst genannte Zuckerart erhielten wir in weit grösserer Quantität, als die Arabinose. Dass jener Rückstand weit mehr Galactan als Araban enthielt, wird auch durch die Resultate bewiesen, die wir bei der Furfurolbestimmung und bei der Bestimmung der Schleimsäureausbeute erhielten. Die Furfurolbestimmungen wurden nach dem Verfahren ausgeführt, welches man zur Zeit als das geeignetste betrachtet. Behufs Bestimmung der Schleimsäureausbeute erhitzen wir

ein abgewogenes Quantum des Rückstandes ca. eine halbe Stunde lang mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,15, trennten die Lösung durch Filtration vom Ungelösten und dunsteten sie im Wasserbade auf ein geringes Volumen ein: die beim Erkalten sich ausscheidende Schleimsäure wurde dann so behandelt, wie es von Tollens und seinen Mitarbeitern vorgeschrieben worden ist. Die bei diesen Bestimmungen erhaltenen Zahlen theilen wir im Folgenden mit:

#### Furfurolbestimmungen.<sup>1</sup>

a) 1,7453 g des Rückstandes (wasserfrei in Rechnung gestellt) gaben 0,249 g Phloroglucid = 0,1318 g Furfurol (= 0,2451 g oder 14,04% Araban).

b) 1,7867 g des Rückstandes (wasserfrei) gaben 0,2545 g Phloroglucid = 0,1346 g Furfurol (= 0,2503 g oder 14,00% Araban).

Aus den bei diesen Bestimmungen erhaltenen Furfurolmengen berechnet sich also für den als Untersuchungsobject dienenden Rückstand ein Araban-Gehalt von 14,02%.

#### Schleimsäurebestimmungen.

a) 3,1968 g des Rückstandes (wasserfrei in Rechnung gestellt) gaben 1,4449 g = 45,19% Schleimsäure.

b) 3,1968 g des Rückstandes (wasserfrei) gaben 1,4377 g = 44,96% Schleimsäure.

c) 3,1968 g des Rückstandes (wasserfrei) gaben 1,4600 g = 45,67% Schleimsäure.

Im Mittel wurden also 45,27% Schleimsäure erhalten. Daraus berechnet sich für den als Untersuchungsobject dienenden Rückstand ein Galactangehalt von 53,34%.<sup>2</sup> Der Galactan-

1) Bei der Berechnung der Resultate dieser Bestimmungen stützten wir uns auf die von B. Tollens (diese Zeitschrift, Bd. XXXVI, S. 239) gemachten Angaben und auf die daselbst mitgetheilte Tabelle Kröber's.

2) Bei der Berechnung wurde angenommen, dass 162 Th. Galactan 180 Th. Galactose liefern, und dass aus 100 Th. der letzteren 76,0 Th. Schleimsäure entstehen.

gehalt dieses Rückstandes war also sehr hoch: er war weit grösser, als der Gehalt des Rückstandes an Araban. Die Summe der für den Galactan- und Arabangehalt gefundenen Zahlen beträgt 67–68%. Da nun jener Rückstand wahrscheinlich ungefähr 90% Hemicellulose enthielt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass neben Galactan und Araban noch eine andere Hemicellulose sich vorfand. Doch haben wir aus dem bei der Hydrolyse jenes Rückstands erhaltenen Glucosegemenge bis jetzt nur Galactose und Arabinose darstellen können: die Prüfung auf Mannose gab ein negatives Resultat (das Gleiche war bei den früher untersuchten Samen von *Lupinus luteus* und *Lupinus angustifolius* der Fall).

Aus den im Vorigen gemachten Mittheilungen ist zu ersehen, dass die Cotyledonen der Samen von *Lupinus hirsutus*, ebenso wie diejenigen von *Lupinus luteus* und *Lupinus angustifolius*, in ihren verdickten Zellwänden ein Galactan und ein Pentosan enthalten: das letztere wurde in diesem Falle mit Sicherheit als ein Araban erkannt. Ob diese beiden, zu den Hemicellulosen zu rechnenden Substanzen miteinander chemisch verbunden waren oder nicht, ist eine schwierig zu entscheidende Frage, über welche die von uns ausgeführten Versuche keinen Aufschluss gegeben haben. Gesezt, dass diese Frage zu bejahen ist, so würde die Verbindung mit dem auch früher<sup>1)</sup> schon gebrauchten Namen Paragalactoaraban bezeichnet werden können. Wenn auch zur Zeit nicht entschieden werden kann, ob jene Voraussetzung eine zutreffende ist, so wollen wir doch der Kürze halber bei Beschreibung der weiter noch von uns ausgeführten Versuche diesen Namen hin und wieder anwenden.

Dass das Paragalactoaraban gegen stark verdünnte Mineralsäuren eine sehr geringe Widerstandsfähigkeit besitzt, wird nicht nur durch sein früher geschildertes Verhalten gegen 1–2%ige Schwefelsäure, sondern auch durch Versuche bewiesen, in denen wir den paragalactoarabanhaltigen Rückstand mit 0.1%iger Salzsäure bei ca. 40° C. behandelten.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XVI, S. 396.

Bei Ausführung dieser Versuche wurde je 1 g des luft-trockenen Rückstandes in ein kleines Kölbchen gebracht und mit ca. 50 ccm 0,1%iger Salzsäure übergossen: nachdem dann noch etwas Toluol als antiseptisches Mittel zugefügt worden war, erhitzen wir das mit einem Wattepropfen verschlossene Kölbchen 5–6 Tage lang in einem Brutofen auf ca. 40°; dann wurde sein Inhalt auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, der Filterinhalt mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, hierauf bei 100–105° getrocknet und gewogen. Wir erhielten folgende Zahlen:

a) Bei 5tägiger Einwirkung der 0,1%igen Salzsäure auf 0,8934 g wasserfreie Substanz blieben 0,1003 g oder 11,20% der angewendeten Substanz ungelöst.

b) Bei 6tägiger Einwirkung der 0,1%igen Salzsäure auf 0,8934 g wasserfreie Substanz blieben 0,076 g oder 8,5% der angewendeten Substanz ungelöst.

Bei 6tägiger Einwirkung der 0,1%igen Salzsäure war also von der angewendeten Substanz nicht viel mehr ungelöst geblieben, als bei Behandlung derselben mit kochender 14%iger Schwefelsäure. Die vom Ungelösten abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Fehling'scher Lösung keine deutliche Zuckerreaction, reducirte diese Lösung aber stark, nachdem sie zuvor nach Zusatz von etwas mehr Salzsäure eine Zeit lang gekocht worden war.

Dieser Befund steht in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen eines von E. Schulze und E. Steiger<sup>1)</sup> ausgeführten Versuchs. Als die Genannten fein gepulverte, entfettete und entschälte Samen von *Lupinus luteus* nach Stutzer's Verfahren mit einem Extract aus Magenschleimhaut behandelten, blieb ein Rückstand, dessen Gewicht im Mittel aus zwei Versuchen nur ungefähr ebenso viel betrug, wie die aus den gleichen Samen erhaltene Rohfasermenge. Daraus ist zu schliessen, dass durch die Verdauungsflüssigkeit neben den in Wasser löslichen Substanzen und den Eiweissstoffen auch die Hemicellulosen, deren Quantität in diesem

1) Diese Zeitschrift, Bd. XIV, S. 254.

Material auf ungefähr 8% geschätzt werden konnte, aufgelöst worden waren. Die Versuchsansteller führen diese Wirkung der Verdauungsflüssigkeit auf ihren Gehalt an Salzsäure, der zuletzt bis auf ca. 1% gesteigert worden war, zurück. Die von uns jetzt ausgeführten Versuche zeigen, dass man das gleiche Resultat auch mit viel schwächerer, nämlich mit 0,1%iger Salzsäure erreichen kann. Dieser Befund ist aber insofern von Interesse, als die Lupinensamen als Futtermittel für landwirthschaftliche Nutzthiere Verwendung finden; man wird annehmen dürfen, dass auch im thierischen Verdauungsprocess durch die im Magensaft enthaltene geringe Salzsäuremenge die Hemicellulosen der Lupinensamen z. Th. in Lösung gebracht werden können.

Wir haben auch noch Versuche über das Verhalten des Paragalactoarabans gegen diastatische Enzyme angestellt. Zur Verwendung kamen von solchen Enzymen Ptyalin, Pancreatin, gewöhnliche Diastase und Takadiastase, sämmtlich in Form von Präparaten, die der Merck'schen Fabrik entstammten. Ueber die Art und Weise, in welcher die Versuche ausgeführt wurden, sind noch folgende Angaben zu machen: In kleine Glaskölbchen, die durch Erhitzen sterilisirt worden waren, brachten wir je 1 g des paragalaactoarabanhaltigen Rückstandes und ca. 40 ccm Wasser, verschlossen sodann die Kölbchen mit Wattepropfen und erhitzen die in ihnen befindliche Flüssigkeit zum Sieden. Nach dem Erkalten fügten wir je 0,1 g des bezüglichen Enzympräparats und etwas Toluol hinzu und erwärmten nun die Kölbchen 5–6 Tage lang auf 35–40°; dann wurde filtrirt. Die Filtrate prüften wir mit Fehling'scher Lösung auf Zucker. In keinem Falle erhielten wir eine deutliche Glucosereaction: die oben genannten Enzyme waren also nicht im Stande gewesen, das Paragalactoaraban in Glucose überzuführen.

In den in der beschriebenen Weise erhaltenen Filtraten erhielten wir jedoch mit Fehling'scher Lösung Glucose-reaction, nachdem wir diese Filtrate eine Zeit lang mit Salzsäure gekocht hatten. Die Glucosereaction war am schwächsten bei der mit Pancreatin behandelten Substanzprobe, stärker bei

den anderen Proben. Diese Erscheinungen liessen erkennen, dass in den beschriebenen Versuchen ein Theil des paragalactoaraban-haltigen Rückstandes in Lösung gegangen war. Um zu ermitteln, wie viel sich von diesem Rückstand gelöst hatte, haben wir noch in der oben beschriebenen Weise je 0,5 g des Rückstandes mit je 0,5 g des Enzyms zusammengebracht, nach 6tägigem Erhitzen auf 35—40° den Inhalt eines jeden Kölbchens auf ein Filter gebracht, den Filterinhalt mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Aus der Differenz zwischen dem Gewicht des Filterinhalts und demjenigen der angewendeten Substanz ergab sich dann, wie viel von dem Rückstand in Lösung gegangen war (wobei angenommen wurde, dass die Enzympräparate keinen unlöslichen Rückstand lieferten). Zur Kontrolle wurde eine abgewogene Menge des Rückstandes in der gleichen Weise nur mit Wasser, unter Weglassung des Enzyms behandelt. Wir erhielten folgende Zahlen:

Im Versuch mit Diastase	gingen 38,1% des Rückstandes in Lösung.
Taka-Diastase	35,3%
Ptyalin	40,4%
Pancreatin	15,3%
Wasser	9,4%

Wie aus vorstehenden Zahlen sich ergibt, haben das Ptyalin und die Diastase am stärksten lösend gewirkt; weit schwächer war die Wirkung beim Pancreatin, durch welches nur 15,3% des Rückstandes gelöst wurden (während Wasser allein, ohne Zusatz eines Enzyms, bei 35—40° 9,4% des Rückstandes löste). Wie oben schon erwähnt worden ist, haben wir die zur Verwendung gelangten Enzympräparate aus einer chemischen Fabrik bezogen; ob etwa Nebenbestandtheile dieser Präparate in unseren Versuchen einen Einfluss ausübten,<sup>1)</sup> ist eine Frage, die wir nicht zu entscheiden vermögen.

Das bei Anwendung des Pancreatins erhaltene Resultat steht im Einklang mit einem Versuch, der von E. Schulze und E. Steiger (loc. cit.) an den Samen von *Lupinus luteus* angestellt worden ist. Dieser Versuch führte zu der Schluss-

1) Nach den Beobachtungen Reinitzer's (Diese Zeitschrift, Bd. XXIII, S. 175) findet sich in der Gerste ein zellwandlösendes Enzym.

folgerung, dass die Hemicellulosen der genannten Samen von den im Secret der Pankreasdrüse enthaltenen Enzymen entweder gar nicht oder doch nur in sehr geringem Maasse gelöst werden.

Wir haben auch noch das Verhalten unseres paragalactoaraban-haltigen Rückstandes gegen kalte 5%ige Natronlauge untersucht. Der Rückstand quoll in solcher Lauge auf und wurde etwas gallertartig: als nach einigen Tagen die Flüssigkeit sodann mit Wasser verdünnt, vom Ungelösten durch Filtration getrennt und mit Weingeist versetzt wurde, entstand eine ziemlich starke Fällung. Ein nicht unbeträchtlicher Theil jenes Rückstandes war also durch die kalte 5%ige Natronlauge aufgelöst worden.

Mit Chlorzinkjod färbte sich der paragalactoarabanhaltige Rückstand blaviolett. Dies entspricht der Annahme, dass die in ihm sich vorfindenden Hemicellulosen sich gegen Jod ebenso oder sehr ähnlich verhalten wie Cellulose. Zu der gleichen Schlussfolgerung ist Herr Dr. C. Schellenberg — nach einer von Demselben uns gemachten Mittheilung — auf Grund der bei der mikrochemischen Untersuchung der Samen von *Lupinus hirsutus* erhaltenen Resultate gelangt.<sup>1)</sup>

Dass die in den Cotyledonen der genannten Samen sich vorfindenden Hemicellulosen beim Keimungsvorgang gelöst und zur Ernährung der jungen Pflänzchen verwendet werden, darman, auch ohne dass darüber Versuche angestellt sind, mit Bestimmtheit annehmen: denn für die gleichartigen Bestandtheile der Samen von *Lupinus luteus* und *Lupinus angustifolius*

<sup>1)</sup> Bekanntlich hat E. Gilson (Bd. IX der Revue *La cellule*, S. 397) angenommen, dass es nur einen Zellwandbestandtheil gebe, der sich mit Chlorzinkjod oder Jod und Schwefelsäure blau färbt, nämlich die in Traubenzucker überführbare echte Cellulose; er hat auf Grund dieser Annahme die von E. Schulze ausgesprochene Ansicht, dass wahrscheinlich auch die Hemicellulosen sich mit jenen Reagentien blau färben, für unrichtig erklärt. Dass aber die obige Annahme Gilson's nicht richtig ist, geht aus den von C. Schellenberg uns gemachten Mittheilungen, sowie aus einer Angabe Reinitzer's (Diese Zeitschrift, Bd. XXIII, S. 186) hervor. Doch geben nicht alle Hemicellulosen mit dem jodhaltigen Reagens Blaufärbung.

ist mit Sicherheit nachgewiesen worden, dass sie während des Keimungsvorganges dem Verbrauche unterliegen.<sup>1)</sup> Wie aus den weiter oben gemachten Angaben sich ersehen lässt, enthalten die Samen von *Lupinus hirsutus* Hemicellulosen in sehr bedeutender Quantität; sie besitzen also in diesen Hemicellulosen in reichlicher Menge ein Reservematerial, welches während der Entwicklung der Keimpflanzen zur Verwendung kommt und hier gewissermaassen das in vielen anderen Samen in so bedeutender Menge sich vorfindende Stärkemehl vertritt.

---

<sup>1)</sup> Man vergleiche die Abhandlung E. Schulze's in dieser Zeitschrift, Bd. XXI, S. 392—411.