

Die chemische Zusammensetzung der Zellmembranen bei verschiedenen Kryptogamen.

Von

Karl Müller in Freiburg i. Br.

(Der Redaktion zugegangen am 1. Juni 1905.)

Lange Zeit glaubte man, die Zellmembranen der Pflanzen beständen aus einem einheitlichen Stoffe, den Payen¹⁾ 1838 Zellulose nannte. Kurz darauf wurde auch im Tierreich, bei den Tunikaten,²⁾ ein mit der Zellulose in allen Punkten übereinstimmender Körper aufgefunden. Durch neuere Untersuchungen³⁾ ist dieses Vorkommen der Zellulose bestätigt worden, das an und für sich recht merkwürdig ist und sich auf eine einzige Tiergruppe beschränkt.

Erst in neuerer Zeit haben die Arbeiten von E. Schulze, Tollens, Winterstein u. a. gezeigt, daß man verschiedene Zellulosen zu unterscheiden hat. Dieser Gedanke war zwar schon von Schleiden ausgesprochen worden, erlangte aber erst später durch die genannten Männer einen sicheren Boden. Nach dem Vorgang von Schulze⁴⁾ trennt man jetzt allgemein die echten Zellulosen, die bei einer Behandlung mit verdünnten Säuren unverändert bleiben, von der Gruppe der Hemizellulosen ab. Hierunter versteht man diejenigen zelluloseähnlichen Kohlehydrate, die schon durch verdünnte, heiße Mineralsäure unter Wasseraufnahme gespalten werden. Für letztere war früher vielfach die Bezeichnung Reservezellulose üblich, die

¹⁾ Payen, Ann. sc. nat. (2), Bd. II, S. 21 (1839).

²⁾ C. Schmidt, J. f. pr. Ch., Bd. XXXVIII, S. 433 (1846).

³⁾ Winterstein, B. B., Bd. XXVI, S. 362 (1893).

⁴⁾ Schulze, Diese Zeitschrift, Bd. XIV, S. 227 (1890); Bd. XVI, S. 387 (1892); Bd. XIX, S. 38 (1894).

aber in vielen Fällen unzutreffend ist und nur zu Mißverständnissen Veranlassung gibt.

Diese beiden Gruppen von Zellulosen sind aber keineswegs einheitlicher Natur. Durch Hydrolyse erhält man aus ihnen Zucker der verschiedensten Art und zwar sowohl Hexosen wie auch Pentosen.

Bei der Hydrolyse der echten Zellulosen erhält man fast stets Dextrose, seltener Mannose. Man kann daher zwischen der gewöhnlichen oder Dextrosezellulose und der viel seltener auftretenden Mannosezellulose unterscheiden. Letztere ist bisher u. a. in der Steinnuß (Reiss)¹⁾ sowie in den Zellwänden einiger Farne und Moose (Winterstein)²⁾ nachgewiesen worden.

Viel mannigfaltiger sind die Hemizellulosen zusammengesetzt. Durch Hydrolyse sind von Pentosen bisher nur Arabinose und Xylose erhalten worden, ferner eine Methylpentose, die Fukose. Von Hexosen findet sich außer Dextrose und Mannose häufig auch Galaktose. Je nach der Art der entstehenden Zucker bezeichnet man die in den Zellwänden enthaltenen Muttersubstanzen derselben im allgemeinen als Pentosane (Methylpentosane) und Hexosane und im einzelnen als Araban, Xylan, Dextran, Mannan, Galaktan usw.

Ebenso wie sich die Zellulose, einer der charakteristischsten Stoffe des Pflanzenreichs, auch bei einer bestimmten Tierklasse, den Tunikaten, wiederfindet, kommt auch umgekehrt bei einer begrenzten Pflanzengruppe, den Pilzen, ein typischer Stoff des Tierreichs, das Chitin, vor.

Der Nachweis des Chitins in pflanzlichen Zellhäuten wurde fast gleichzeitig von Gilson³⁾ und Winterstein⁴⁾ erbracht. Während diese beiden das Chitin bei einigen Pilzen makrochemisch nachgewiesen haben, hat v. Wisselingh⁵⁾ ihre Arbeiten durch mikrochemische Untersuchung einer großen Zahl weiterer Arten ergänzt.

¹⁾ Reiss, B. B., Bd. XXII, S. 609 (1889).

²⁾ Winterstein, Diese Zeitschrift, Bd. XXI, S. 152 (1895).

³⁾ Gilson, B. B., Bd. XXVIII, S. 821 (1895).

⁴⁾ Winterstein, B. B., Bd. XXVII, S. 3113 (1894).

⁵⁾ v. Wisselingh, Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. XXXI, S. 665 (1898).

Außer bei den Pilzen scheint Chitin nur noch bei wenigen niedrigen Algen vorzukommen, z. B. nach Kohl¹⁾ bei den Cyanophyceen.

Neben Chitin und Zellulose kommen fast in allen Zellmembranen auch pektinartige und aromatische Verbindungen vor. Da hierauf sich beziehende Untersuchungen von mir in der vorliegenden Arbeit nicht angestellt wurden, unterlasse ich es, näher darauf einzugehen.

Mit wenigen Ausnahmen beschränken sich die bisherigen Arbeiten über Zellwandbestandteile fast ausschließlich auf höhere Pflanzen, zumal auf solche von irgendwelcher technischen Bedeutung. Von Kryptogamen sind nur die Pilze eingehender untersucht worden, die, infolge der Entdeckung des Chitins bei ihnen, besonderes Interesse boten. Wichtige und vielumstrittene Fragen harren jedoch auch hier noch der Beantwortung, namentlich die Frage nach dem Nährwert der Pilze. Der verhältnismäßig hohe Stickstoffgehalt der Pilze ist hinlänglich bekannt, aber es wäre übereilt, daraus auf großen Nährwert zu schließen, denn der Stickstoff stammt nur teilweise aus dem Eiweiß, der Rest, zuweilen vielleicht die Hauptmenge, gehört dem unverdaulichen Chitin an. Deshalb steht die so weit verbreitete Ansicht über den hohen Nährwert der Pilze auf sehr schwachen Füßen.

Außer über Pilze liegen aus neuerer Zeit eingehende Untersuchungen einiger Meeresalgen, sowie weniger Flechten bezüglich ihrer Zellwandbestandteile vor. Aus den übrigen Gruppen der Kryptogamen ist noch so gut wie garnichts bekannt. Ich habe im folgenden jeweils bei den einzelnen Gruppen kurz mitgeteilt, was bis jetzt über die Membranstoffe bekannt war, und kann mich deshalb hier mit diesen kurzen Andeutungen begnügen. Welche großen Lücken in diesem weiten und schwierigen Gebiet noch auszufüllen sind, geht am besten aus der eben erscheinenden «Biochemie der Pflanzen» von Czapek²⁾ hervor, worin sich alles, was über den hier behandelten Gegenstand in der sehr zerstreuten Literatur bis jetzt bekannt geworden

¹⁾ Kohl, Über die Organisation etc. der Cyanophyceenzelle, Jena.

²⁾ Czapek, Biochemie der Pflanzen, I. Bd., Jena 1905.

ist, zusammengestellt findet. Einen kleinen Teil dieser Lücken auszufüllen, ist der Zweck dieser Arbeit.

Die Schwierigkeiten der folgenden Untersuchungen lagen einerseits in der langen Dauer, welche die Zubereitung erforderte, um reine, vom plasmatischen Inhalt befreite Zellen zu erhalten, andererseits in den großen Mengen, mit denen man zu arbeiten gezwungen ist, um von den weniger reichlich vorhandenen Membranbestandteilen einigermaßen beträchtliche Ausbeuten zu erhalten.

Die Verarbeitung des Materials geschah in der bei solchen Untersuchungen üblichen und in der Literatur mehrfach erwähnten Weise, wobei je nach den vorhandenen Bestandteilen der gewöhnliche Gang der Zubereitung unter Umständen etwas abgeändert wurde. Auch die Ausführung der Verzuckerung wich von der Methode von Flechsig¹⁾ kaum ab. Die Neutralisation der Säure wurde anfangs mit Baryumkarbonat bewerkstelligt, später aber ausschließlich durch Schlemmkreide, weil die Flüssigkeit bei dieser Art des Arbeitens leicht an der Saugpumpe abgesaugt werden kann, ohne daß sich das Filtrat trübt, wie es bei Anwendung von Baryumkarbonat stets der Fall ist.

Die Erkennung der einzelnen Zucker erfolgte durch Herstellen charakteristischer Verbindungen oder durch Oxydation nach den gebräuchlichen Methoden. Auf die Art und Weise der Ausführung werde ich bei den einzelnen Pflanzen genauer eingehen.

1. Algen.

Die formenreiche Klasse der Algen ist bis jetzt schon von verschiedenen Chemikern zum Gegenstand eingehender Untersuchung gemacht worden, doch beschränkte man sich meist auf Meeresalgen, die leicht in großer Menge zu erhalten sind. Demnach wissen wir über die Zellwandbestandteile der Braunalgen und Rotalgen schon gut Bescheid, wenigstens im Vergleich zu einer anderen großen Gruppe der Algen, zu den Grünalgen.

¹⁾ Flechsig, Diese Zeitschrift, Bd. VII, S. 523 (1883).

Von Braunalgen sind *Fucus* und *Laminaria* am genauesten untersucht. Nach v. Wisselingh¹⁾ enthalten sie Zellulose und Fucin, welches letzteres noch sehr wenig bekannt ist. Ferner wurde eine Methylpentose, die Fukose,²⁾ aufgefunden, isomer mit Rhodeose. Die schleimartigen Stoffe von *Laminaria* liefern bei der Hydrolyse Dextrose.

Die Membranen der Florideen oder Rotalgen sind bisher an mehreren Arten untersucht worden, die im Handel erhältlich sind, wie «Agar-Agar», «Carrageen-Moos» usw. Der Hauptsache nach bestehen die Membranen aus Hemizellulosen, die bei der Hydrolyse³⁾ vorwiegend Galaktose geben, daneben aber auch Dextrose, Mannose, Fruktose, Pentosen und Methylpentosen. Zellulose⁴⁾ kommt in wechselnder Menge ebenfalls vor.

Über die Grünalgen liegen, soweit ich die Literatur übersehen konnte, noch keine makrochemischen Untersuchungen vor. Wie sich aus dem folgenden ergibt, zeigt diese Gruppe gegenüber den schon genannten Gruppen wenig Neues. Die Hemizellulosen treten hier an Menge sehr zurück gegen die echte Zellulose.

Cladophora glomerata (L.).

In großer Menge findet sich diese Alge an den Holzkähnen der Schiffbrücke bei Breisach,⁵⁾ wo sie, allerdings nicht ohne Mühe, in genügender Menge aufgenommen werden konnte. Zur Verarbeitung benutzte ich 440 g Trockensubstanz. Das Material wurde zunächst mehrmals mit Wasser gewaschen, um feinen Kalkschlamm zu entfernen, dann mehrere Tage mit etwa 0,5%iger Salzsäure behandelt und wieder mit Wasser ausgewaschen. Hierauf wurde die Alge abwechselnd mit kalter 0,5%iger Natron-

¹⁾ v. Wisselingh, Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. XXXI, S. 635 (1898).

²⁾ Günther und Tollens, B. B., Bd. XXIII, S. 2585 (1890).

³⁾ Vergl. Haedicke, Bauer und Tollens, Liebigs Annal., Bd. CCXXXVIII, S. 302 (1887); Sebor, Österr. Chem.-Ztg., Bd. III, S. 441 (1890); Oshima und Tollens, B. B., Bd. XXXIV, S. 1422 (1901).

⁴⁾ Sestini, Zentr. Agr. Ch., 1878, S. 875.

⁵⁾ Herr Prof. Oltmanns hatte die Güte, mich auf diesen Fundort aufmerksam zu machen.

lauge, mit heißem Wasser und siedendem Alkohol ausgezogen, solange bis sich das Filtrat nicht mehr färbte, was nach 5 Monaten erreicht war.

Ein Teil des so vorbereiteten Materials wurde mit Salzsäure (spez. Gew. 1,15) destilliert. Das Destillat färbte Anilinacetat stark rot, wodurch das Vorhandensein von Pentosen erwiesen war. Ein Teil des Destillates gab nach Versetzen mit konzentrierter Salzsäure und Phloroglucin¹⁾ deutlich das Absorptionsspektrum des Methylfurols, eine Tatsache, die schon von Votoček²⁾ angegeben ist.

Nach diesen Voruntersuchungen wurde die vorbereitete Alge zwecks Hydrolyse der Hemizellulosen mit 3%iger Schwefelsäure 6 Stunden gekocht und das mit kohlen saurem Kalk neutralisierte Filtrat nach dem Absaugen des Kalkniederschlags im Vacuumapparat eingedampft. Auf diese Weise wurde eine geringe Menge Sirup erhalten, die zwecks Untersuchung auf Arabinose und Xylose geteilt wurde. Ich will gleich bemerken, daß die Probe, die mit Benzylphenylhydrazin versetzt war, leider verunglückte und daß ich deshalb nicht in der Lage bin, über das Vorhandensein von Araban in dieser Alge zu berichten.

Der zweite Teil des Sirups wurde nach der Methode von Bertrand³⁾ auf Xylose untersucht. Ich versetzte einige Tropfen Sirup mit wenig Wasser und wenig Brom und ließ 24 Stunden stehen. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Kadmiumkarbonat gesättigt, das Brom verjagt, die Flüssigkeit eingedampft, mit Wasser aufgenommen, filtriert und mit gleichen Teilen Alkohol versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich die charakteristischen kleinen Kriställchen der Bromkadmiumverbindung der Xylose aus, wodurch das Vorhandensein von Xylan als Zellwandbestandteil erwiesen ist.

Die überaus geringe Menge des aus den Hemizellulosen hergestellten Sirups gestattete mir nicht, auf das Vorkommen von Dextrose und Mannose zu prüfen.

¹⁾ Widtsoe und Tollens, B. B., Bd. XXXIII, S. 143 (1900).

²⁾ Votoček, Chem.-Ztg., 1904, Rep. S. 23.

³⁾ Bertrand, Bull. chim. (3. Ser.), Bd. V, S. 554.

Der von den Hemizellulosen befreite Rückstand wurde mit Schulzeschem Reagens (auf 1 Teil Substanz 12 Teile Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,15 und 0,8 Teile Kaliumchlorat) 14 Tage lang stehen gelassen, dann ausgewaschen. Die nunmehr fast ganz weißen Algenfäden kochte ich mit sehr verdünntem Ammoniak, wusch sie gut aus, preßte sie auf Ton ab und trocknete sie im Dampftrockenschrank. Ich erhielt so 75 g Zellulose, die in ein kaltes Gemisch von 500 g konzentrierter Schwefelsäure und 170 g Wasser eingetragen und darin einige Tage stehen gelassen wurde. Hierauf verdünnte ich auf etwa 3% freie Säure und kochte 6 Stunden lang. Da es mir bei meinen Versuchen nie gelang, alle Zellulose zu verzuckern, wahrscheinlich deshalb, weil die hergestellte Zellulose doch nicht ganz rein war, habe ich bei dieser Pflanze den unverzuckerbaren Rest abfiltriert, getrocknet, nochmals mit etwa 80%iger Schwefelsäure behandelt und hydrolysiert. Der jetzt noch bleibende Rest betrug 16% der ursprünglichen Zellulose.

Aus dem sauren Filtrat wurde nach der Neutralisation in üblicher Weise ein Sirup hergestellt. Ein Teil desselben gab mit essigsauerm Phenylhydrazin erst beim Erwärmen ein Osazon, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol gegen 205° schmolz, demnach Dextrosephenylosazon darstellte.¹⁾ Wäre Mannose in dem Sirup enthalten gewesen, so hätte sich das Hydrazon schon in der Kälte abscheiden müssen.

Einen anderen Teil des Sirups verwandelte ich durch Oxydation mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) in Zuckersäure. Davon wurde das Silbersalz in der üblichen Weise hergestellt und analysiert.

0,3900 g zuckersaures Silber hinterließen nach dem Glühen 0,2002 g Silber
 = 51,3%. (Berechnet: 50,9%.)

Die Zellulose der *Cladophora* gibt somit bei der Verzuckerung Dextrose, sie ist also eine Dextrosezellulose. Nach den mikrochemischen Befunden ist es wahrscheinlich, daß die übrigen Grünalgen ähnlich zusammengesetzt sind.

¹⁾ Nach Müther, Tabellen der Schmelzpunkte der Hydrazone und Osazone der Zuckerarten, Göttingen, 1903, liegt der Schmelzpunkt zwischen 204° und 205°.

Zusammenfassung: Hemizellulose: Xylan; Zellulose: Dextrosozellulose.

2. Flechten.

Die ausführlichste Arbeit über die symbiontische Pflanzen-
gruppe der Flechten ist von Escombe¹⁾ ausgeführt. Daneben
finden sich in der Literatur noch zahlreiche kleinere Arbeiten
über die Zellwandbestandteile der Flechten. Trotzdem stehen
unsere Kenntnisse davon noch sehr zurück, da gerade in dieser
Gruppe mit der Untersuchung einiger Typen wenig getan ist,
weil sich bei den Flechten eine große Mannigfaltigkeit im
chemischen Aufbau zeigt. Es ist auch leicht verständlich, daß
hier eine noch größere Abwechslung möglich ist, als bei den
anderen Gruppen der Kryptogamen, da ja die Flechten die
Symbiose eines Pilzes mit einer Alge darstellen. Die Membranen
beider Gewächse sind aber nach den bisherigen Untersuchungen
schon sehr verschiedenartig in ihrer chemischen Zusammen-
setzung und das bedingt eine noch größere Mannigfaltigkeit bei
den Flechten.

Als Pilze kommen bei den Flechten nur Ascomyceten in
Betracht, als Algen nur Grünalgen. Die Verschiedenheit im
chemischen Aufbau wird mehr auf Rechnung der ersteren zu
setzen sein.

Die Zellwände der Flechten bestehen fast ganz aus Hemi-
zellulosen, während widerstandsfähige Zellulose und Chitin nur
in sehr geringer Menge nachweisbar sind.

Von Hemizellulosen beanspruchen die in heißem Wasser
löslichen besonderes Interesse. Bis jetzt kennt man von solchen
Substanzen das Lichenin, Isolichenin und Evernin. Zur
Kenntnis des Lichenins und Evernins habe ich im folgenden
Beiträge geliefert.

In verdünnten Säuren lösten sich bei allen untersuchten
Flechten reichliche Mengen von Hemizellulosen auf, die sich als
Abkömmlinge des Galaktans erwiesen. Zum erstenmal ist ferner
der Nachweis geführt worden, daß manche Flechten (nicht alle)
Pentosane enthalten, die ja sonst im Pflanzenreich ziemlich ver-

¹⁾ Escombe, Diese Zeitschrift, Bd. XXII, S. 288 (1896).

breitet sind. Ob die Pentosane aus den Algenzellen stammen, was nach dem Befunde bei *Cladophora* wahrscheinlich ist, ließ sich nicht entscheiden. Da sie jedoch nicht bei allen Flechten vorkommen, ist es möglich, daß auch die Pilzhyphen pentosanartige Bestandteile in geringer Menge enthalten.

Über Chitin bei Flechten sagt v. Wisselingh:¹⁾ Was die Anwesenheit von Chitin anbetrifft, so kann man alle denkbaren Fälle unterscheiden: bei *Peltigera* kommt viel Chitin in den Wänden der Hyphen vor; die meisten Lichenes enthalten wenig oder sehr wenig Chitin und bei *Cetraria* fehlt besagter Zellstoff ganz. Im allgemeinen stimmt dies mit meinen Untersuchungen völlig überein.

Zellulose findet sich bei den Flechten, wie es scheint, nur in den Membranen der Algenzellen. Escombe²⁾ schloß auf Zellulose infolge der Löslichkeit der Algenzellen in Kupferoxydammoniak. V. Wisselingh³⁾ kam zur gleichen Ansicht, da sich die Algen mit Jodlösung blau färben und gegen Erhitzen mit Glycerin auf 300° widerstandsfähig sind. Nur die Algen bei *Peltigera* bestehen nach v. Wisselingh nicht aus Zellulose, da sie sich mit Jod nicht färben und sich beim Erhitzen mit Glycerin lösen.

Cladonia rangiferina (L.).

Die Renttierflechte, die auf dem Feldberg im Schwarzwald leicht in großen Mengen zu sammeln ist, wählte ich als Objekt für die Membranuntersuchungen bei Flechten. Es war anzunehmen, daß infolge der symbiontischen Lebensweise von Alge und Pilz sowohl Zellulose, aus den Algenzellen stammend, als auch Chitin, von den Pilzhyphen herrührend, aufzufinden sei. Es lagen allerdings über diese Flechte⁴⁾ schon Untersuchungen vor, die aber das Vorkommen von Chitin bestritten. Darum wurden die Angaben nachgeprüft und wie aus dem folgenden

¹⁾ v. Wisselingh, Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. XXXI, S. 667 (1898).

²⁾ Escombe, a. a. O.

³⁾ v. Wisselingh, a. a. O., S. 668.

⁴⁾ Vergl. v. Wisselingh, a. a. O.

hervorgeht, gelang es, Chitin und Zellulose in geringer Menge makrochemisch nachzuweisen.

Ein Teil des sorgfältig gereinigten Materials gab nach der Destillation mit Salzsäure mit Anilinacetat schwache Furoolreaktion. Es wurde deshalb eine quantitative Analyse ausgeführt, indem das aus einer abgewogenen Menge der Flechte erhaltene Furool mit essigsauerm Phenylhydrazin gefällt wurde. Es entstand sehr bald ein Niederschlag, der nach eintägigem Stehen abfiltriert und bei 90° getrocknet wurde.

1.1475 g. Substanz gaben 0.0245 g. Furoolphenylhydrazon = 0.0173 g. entsprechend 1.5% Pentosan.

Bei dem geringen Pentosangehalt wurde eine genauere Identifizierung nicht versucht. Erwähnt sei, daß Nilson¹⁾ in dieser Flechte keine Pentosen nachweisen konnte. Auch ich erhielt nach dreimonatlicher Behandlung des Materials in der unten beschriebenen Weise keine Furoolreaktion mehr. Die in den Zellwänden vorhandenen Pentosane, deren Anwesenheit man nach dem schon Mitgeteilten wohl annehmen muß, sind demnach in verdünnten Alkalien leicht löslich.

Weiterhin wurde eine größere Menge der Flechte mit Wasser 4 Stunden lang auf dem Dampfbad erhitzt und dann abfiltriert, in der Hoffnung, auf diese Weise Lichenin zu erhalten. Auf Zusatz von Alkohol zum Filtrat fiel aber nichts aus. Auch als die etwa 5 Liter Flüssigkeit auf 1/2 Liter eingedampft waren, konnte nach Zusatz von gleichviel Alkohol keine Fällung erzielt werden, woraus wohl geschlossen werden darf, daß bei dieser Flechte Lichenin fehlt oder nur in sehr geringer Menge vorkommt. Es ist das deswegen von einigem Interesse, weil meistens behauptet wird, daß dieses vor fast 100 Jahren von Berzelius entdeckte Kohlehydrat in den Flechten sehr verbreitet sei.

Nach diesen Voruntersuchungen wurde das von allen fremden Teilen sorgfältig gesäuberte Material getrocknet, gepulvert, gesiebt und 4 Monate lang abwechselnd mit kalter 0.5% iger Natronlauge, mit siedendem Wasser, mit siedendem Alkohol und Äther behandelt. Bis es von Eiweißstoffen befreit

¹⁾ Nilson, C. C., 1893, Bd. II, S. 942.

und deshalb zur Verzuckerung tauglich war, mußte es 2 mal mit Äther, 6 mal mit Alkohol, 19 mal mit Wasser und 21 mal mit Natronlauge ausgezogen werden. Die gereinigte Masse wurde hierauf mit 1%iger Schwefelsäure und später mit 3%iger gekocht, abfiltriert, das Filtrat mit Baryumkarbonat neutralisiert, von dem gebildeten Baryumsulfat abfiltriert und schließlich eingedampft. Der erhaltene Sirup wurde mehrmals mit Alkohol ausgezogen und der Auszug im Exsikkator eingedunstet. Er schmeckte süß und lieferte mit essigsaurem Phenylhydrazin ein bei 180—183° schmelzendes Osazon, war also Galaktosephenylosazon. (Schmelzpunkt der ganz reinen Verbindung 188—191°.)¹⁾ Da jedoch der Schmelzpunkt allein nicht genügende Sicherheit bietet, den Zucker als Galaktose anzusprechen, wurde ein weiterer Teil des Sirups mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) oxydiert und nach der üblichen Weise Schleimsäure dargestellt, die nach dem Trocknen bei 221—222° schmolz. (Schmelzpunkt 210—225°.) Im Filtrat von der Schleimsäure konnte Zuckersäure nicht nachgewiesen werden. Der Sirup enthielt demnach nur Galaktose.

Zum Nachweis von Chitin und Zellulose erwies es sich als notwendig, eine größere Menge Ausgangsmaterial zu verarbeiten. Es wurden deshalb etwa 10 kg Cladonia gesammelt und peinlichst von allen Beimengungen befreit. Um das Volumen der Flechte vor der Kalischmelze möglichst zu vermindern, wurden sie mehrmals mit sehr konzentrierter Kalilauge und heißen verdünnten Säuren behandelt. Darauf wurde das Material in mehreren Anteilen in einem großen Nickeltiegel mit Kali auf 140—170° erhitzt, die Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung neutralisiert und der Rückstand abfiltriert und ausgewaschen. Das Gewicht der Flechte hatte sich nun bedeutend verringert. Sie wurde nochmals mit Kali etwa 1 Stunde erwärmt, wobei die Temperatur einigemal bis 180° gesteigert wurde. Die Lösung der Schmelze mußte sehr stark mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure neutralisiert werden, dann erst konnte der Rückstand von der Flüssigkeit abfiltriert werden. Er wurde mehrere

¹⁾ Müther, Tabellen usw.

Tage lang mit heißem Wasser behandelt, um das gebildete Kaliumsulfat zu beseitigen. Der nun völlig neutral reagierende Rückstand wurde hierauf mit sehr verdünnter Essigsäure $\frac{1}{2}$ Tag stehen gelassen, dann erwärmt und abfiltriert. Aus dem Filtrat fiel auf Zusatz von reiner Natronlauge Chitosan in weißen Flocken aus. Die erhaltene Menge war überaus gering und im Vergleich zu der angewandten Menge kaum nennenswert. Mit Jodlösung und Schwefelsäure färbte sich das erhaltene Chitosan zuerst weinrot, dann rotviolett.

Der Rückstand der Kalischmelze konnte nach dem Abscheiden des Chitosans nur noch aus Zellulose bestehen. Er war dunkelbraun gefärbt, also noch sehr unrein. Unter dem Mikroskop konnte man neben anorganischen Verunreinigungen hauptsächlich lose Algenzellen erkennen, daneben zeigten sich noch spärlich andere organisierte Teilchen, deren Herkunft nicht festgestellt werden konnte. Pilzhyphen waren dagegen keine nachweisbar.

Die unreine Zellulose löste sich nur teilweise im Schweizer-schen Reagens (Kupferoxydammoniaklösung). Ich verzichtete auf eine Reinigung durch Lösen und Wiederausfällen und ließ die möglichst ausgewaschene Masse einige Tage in 80%iger Schwefelsäure stehen. Hierauf wurde auf 3% verdünnt und 6 Stunden gekocht. Der Rückstand, der sich nicht verzuckern ließ, wurde nochmals mit 80%iger Schwefelsäure behandelt und dann hydrolysiert, soweit es möglich war. Die in üblicher Weise dargestellte kleine Menge Sirup wurde mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt und stehen gelassen. Nach dem Erwärmen trübte sich die Flüssigkeit und setzte nach einigen Stunden ein Osazon ab, das nach dem Umkristallisieren gegen 200° schmolz. Leider genügte die Menge nicht, um ein ganz reines Osazon darzustellen, doch kann man, glaube ich, trotzdem daraus schließen, daß Dextrosephenylosazon (Schmelzp. $204\text{--}205^{\circ}$) vorlag, das aus der Zellulose der Flechtenalge sich gebildet hat.

Zusammenfassung: Hemizellulosen: Pentosane in geringer Menge, Galaktan, kein Lichenin. Zellulose, aus den Algenzellen stammend: Dextrosozellulose. Chitin ist in äußerst geringer Menge nachweisbar.

Cetraria islandica (L.).

Das isländische Moos wurde schon von Escombe¹⁾ vor mehreren Jahren auf seine Zellwandbestandteile hin untersucht. Bei dieser Gelegenheit erhielt er als Nebenprodukt reichlich Lichenin. Während schon vor fast 30 Jahren Klason²⁾ gezeigt hat, daß Lichenin bei der Verzuckerung Dextrose gibt und dieser Befund auch von anderer Seite mehrfach bestätigt wurde, glaubt Escombe im Gegensatz hierzu nachgewiesen zu haben, daß der durch Hydrolyse entstehende Zucker Galaktose sei. Dieser Widerspruch veranlaßte mich, das Lichenin abermals zu untersuchen und zwar, um Irrtümer auszuschließen, von der gleichen Pflanze, von der Escombe ausging. Überdies scheint *Cetraria islandica* von allen Flechten am reichlichsten Lichenin zu enthalten.

Eine größere Menge auf dem Feldberg (Schwarzwald) gesammelte *Cetraria* wurde peinlichst von allen fremden Beimengungen, wie Tannennadeln, Moosstengeln usw. befreit, damit diese Verunreinigungen bei der nachfolgenden Untersuchung auf Zellulose nicht zu Irrtümern Veranlassung gäben.

Ein Teil der Flechte wurde mit Salzsäure destilliert und im Destillat mit Anilinacetat Furol nachgewiesen. Somit ist die Anwesenheit von Pentosanen auch bei dieser Flechte nachgewiesen. Die Menge ist jedoch nur gering.

Die Flechte wurde hierauf einige Tage mit 2%iger Kaliumkarbonatlösung stehen gelassen, wobei die Lösung jedesmal erneuert wurde, sobald sie sich braun gefärbt hatte. In einer großen Schale wurden hierauf die gut ausgewaschenen Pflanzen mit heißem Wasser übergossen und das Wasser etwa 2 Stunden auf einer Temperatur von 80—90° gehalten. Dann wurde sofort durch ein Koliertuch in eine mit Alkohol halbgefüllte Schale filtriert. Hierbei fiel das Lichenin als eine schneeweiße, gallertige Masse aus, die nach einigem Stehen abfiltriert und getrocknet wurde. Mit Jodlösung färbte es sich schwach gelblich. Das

¹⁾ Escombe, a. a. O.

²⁾ Klason, B. B., Bd. XIX, S. 2541 (1886).

viel leichter lösliche Isolichenin färbt sich nach Errera¹⁾ dagegen blau. Von v. Wisselingh²⁾ ist dies verwechselt worden.

Das getrocknete Lichenin wurde mit 3%iger Schwefelsäure hydrolysiert und daraus in bekannter Weise ein Sirup gewonnen, der nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol mit Salpetersäure nach der schon erwähnten Weise oxydiert wurde. Nach dem Abdampfen der Salpetersäure schied sich beim Zerreiben mit Wasser ein weißes Pulver aus, das jedoch anorganischer Natur war. Dieses Pulver hat vielleicht auch Escombe vorgelegen und ihn veranlaßt, darin Schleimsäure zu erblicken. Von letzterer war keine Spur nachzuweisen. Das Silbersalz der erhaltenen Zuckersäure wurde analysiert.

Angew. Substanz: 0.1400 g. Gef. Silber: 0.0720 g
= 51.4% Ag. (Berechnet: 50.9%)

Da ich nur wenig zuckersaures Silber erhalten hatte, das nur zu einer Analyse ausreichte, wurde eine weitere Menge Lichenin auf die gleiche Weise dargestellt und nach dem Trocknen ohne vorherige Verzuckerung sofort mit Salpetersäure oxydiert. Auch diesmal konnte nicht eine Spur von Schleimsäure aufgefunden werden, dagegen reichlich Zuckersäure. Die Analysen des Silbersalzes ergaben:

I.	II.
Angew. Subst.: 0.2884 g	Angew. Subst.: 0.4825 g
Gef. Silber: 0.1474 g	Gef. Silber: 0.2451 g
= 51.25%	= 50.8%
(Berechnet: 50.9%)	

Hierdurch scheint die Unhaltbarkeit der Escombeschen Angabe zur Genüge dargetan zu sein.

Der vom Lichenin fast befreite Rückstand der Flechte wurde ein halbes Jahr lang mit 0.5%iger Natronlauge behandelt, wobei die Flüssigkeit durch neue ersetzt wurde, sobald sie sich braun gefärbt hatte. Hierauf wurde die Flechte mit etwa 5%iger Schwefelsäure 6 Stunden gekocht und abfiltriert. Das Filtrat wurde auf 2% freie Säure verdünnt, nochmals 4 Stunden erhitzt, dann mit Schlemmkreide neutralisiert und das Filtrat im Vacuumapparat eingedampft. Mit einem Teil

¹⁾ Errera, Dissert. Brüssel, 1882. S. 18.

²⁾ v. Wisselingh, Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. XXXI, S. 655 (1898).

des erhaltenen, mit Alkohol gereinigten Sirups wurde ein Osazon dargestellt, das nach dem Umkristallisieren bei 192° schmolz. Demnach lag Galaktoseosazon vor (Schmelzpunkt $188-191^{\circ}$). Dies wurde auch durch die Oxydation eines zweiten Teiles des Sirups mit Salpetersäure bestätigt, wobei ich Schleimsäure erhielt, die bei 216° schmolz. Zuckersäure konnte hingegen nicht aufgefunden werden. Hieraus ergibt sich, in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Escombe und anderen, daß die Pilzhypheu größtenteils aus einem Galaktan bestehen.

Chitin war bis jetzt bei dieser Flechte mikrochemisch nicht nachgewiesen worden und ich versuchte deshalb, ob ich den Nachweis nicht makrochemisch erbringen könnte, zumal mir dies bei Cladonia gelungen war. Zu diesem Zweck wurde die nach dem Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure zurückgebliebene Masse in der bei Cladonia beschriebenen Weise mit Ätzkali bei 180° geschmolzen. Den gut ausgewaschenen, unlöslichen Rückstand behandelte ich einige Zeit mit stark verdünnter Essigsäure. Das stark alkalisch gemachte Filtrat blieb auch nach längerem Stehen ganz klar, wodurch die Abwesenheit von Chitosan und damit auch von Chitin in der ursprünglichen Substanz erwiesen ist. Im Vergleich zu Cladonia wurde allerdings auch bedeutend weniger Material verarbeitet. Escombe, der als erster makrochemisch Chitin nachzuweisen versuchte, hatte ebenfalls keinen Erfolg.

Der in Essigsäure unlösliche, grün gefärbte Rückstand, der nur noch Zellulose enthalten konnte, wurde mit Hoffmeisterschem Reagens (1 Teil Substanz, 6 Teile Salzsäure, spez. Gew. 1,05, und soviel Kaliumchlorat, als sich darin löst) 2 Tage behandelt, dann gut ausgewaschen. Er bestand hauptsächlich aus Algenzellen, die sich mit Jodlösung und Schwefelsäure blau färbten. Hierauf wurde die Masse mit sehr verdünntem Ammoniak gekocht, gut ausgewaschen, getrocknet und in der mehrfach erwähnten Weise verzuckert. Die erhaltene Menge Sirup war sehr gering, doch genügte sie zur Darstellung eines Osazons, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 203° schmolz. Demnach bestehen auch hier, wie bei Cladonia, die Algenzellen aus einer Dextrosozellulose.

Zusammenfassung: Hemizellulosen sind verschiedene nachweisbar: Pentosan, Dextran, Galaktan. Die beiden letzteren machen die Hauptmenge des Flechtenthallus aus. Chitin fehlt. Zellulose, aus den Aigenzellen stammend, gibt bei der Hydrolyse Dextrose.

Evernia prunastri (L.).¹⁾

Im Jahre 1864 hat Stüde²⁾ einen Membranbestandteil aus *Evernia prunastri* beschrieben, den er Everniin nannte. Dieses Everniin ist nach dem Entdecker in heißem Wasser und verdünnten Laugen löslich, wird durch Alkohol aus der Lösung gefällt, gibt bei der Hydrolyse Dextrose und mit Jodlösung färbt es sich nicht blau. Diese Eigenschaften kommen alle auch dem Lichenin zu (Isolichenin färbt sich mit Jod blau) und Czapek³⁾ vermutete deshalb, daß beide Substanzen miteinander identisch seien. Nach gut miteinander übereinstimmenden Analysen von Stüde hat Everniin jedoch die Formel $C_6H_{15}O_7$, weicht also vom Lichenin bedeutend ab. Meine Absicht war es nun, aufzuklären, ob wirklich zwei verschiedene Substanzen vorlägen. Zu diesem Zweck suchte ich die Oxydationsprodukte des Everniins zu fassen und prüfte nochmals die Formel des Everniins durch mehrere Analysen. Beides war mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft.

Das verwendete Material stammte von den Pappeln an der Straße zwischen Donaueschingen und Dürnheim.

300 g an der Luft getrocknete *Evernia* wurde mit Wasser eine Stunde gekocht, abfiltriert, noch zweimal gekocht und abfiltriert. Die Filtrate wurden zu gleichen Teilen mit Alkohol versetzt, worauf sich fast weiße Flocken ausschieden, die nach eintägigem Stehen von der Flüssigkeit getrennt wurden. Mit Jodtinktur und Schwefelsäure färbte sich die gallertige Masse schwach gelblich. Das Volumen der Flechte hatte nach dieser Behandlung sehr abgenommen.

¹⁾ Herr Dr. E. Baur in Berlin hatte die Freundlichkeit, meine Bestimmung nachzuprüfen.

²⁾ Stüde, Liebigs Ann., Bd. CXXXI, S. 241.

³⁾ Czapek, Biochemie, Bd. I, S. 515.

Ein Teil der grauweißen Masse, die das Evernin darstellte, wurde mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) oxydiert. Dreimal versuchte ich vergeblich, Zuckersäure zu erhalten, ohne daß ich den Grund des Mißlingens angeben kann. Erst beim vierten Versuch hatte ich Erfolg. Beim Verreiben des Oxydationsproduktes mit Wasser schied sich ein feiner weißer Niederschlag aus, den ich anfangs für Schleimsäure hielt, er war aber anorganischer Natur. Schleimsäure war dagegen keine nachweisbar, woraus auf die Abwesenheit von Galaktan im Evernin geschlossen werden muß. Das erhaltene saure, zuckersaure Kalium wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert, dann das Silbersalz dargestellt und analysiert:

Angew. Substanz: 0,1896 g)
 Gef. Silber: 0,0968 g) = 51,05% (Berechnet: 50,9%)

Das erhaltene Oxydationsprodukt stimmt mit Stüdes Angaben insofern überein, als er bei der Verzuckerung Dextrose erhalten hat. Diese gibt aber bekanntlich bei der Oxydation Zuckersäure.

Der zweite Teil meiner Aufgabe war die Prüfung der Formel $C_6H_{15}O_7$, denn durch das Oxydationsprodukt war ein Unterschied zwischen Lichenin und Evernin, wie eben gezeigt, nicht aufzufinden gewesen.

Ein Teil des Everniins wurde nach zweimaligem Lösen in kochendem Wasser und darauffolgendem Fällen mit Alkohol im Dampftrockenschrank getrocknet, dann gepulvert und analysiert:

Angew. Substanz: 0,1628 g)
 Gefundene Kohlensäure: 0,2209 g) =
 Gefundenes Wasser: 0,1120 g) $\begin{matrix} 36,97\% \text{ C} \\ 7,64\% \text{ H} \\ 55,39\% \text{ O} \end{matrix}$

Hieraus ergibt sich die Formel $C_6H_{15}O_7$, wie sie auch aus den Analysen von Stüde sich ableitet. Was mich aber überraschte, war ein erheblicher anorganischer Rückstand im Schiffchen nach der Verbrennung. Dieser Rückstand betrug 0,0180 g, also 11% des Everniins. Auffallend war ferner, daß meine Analyse mit der von Stüde stimmte, wenn man den anorganischen Rest vernachlässigte. Tut man das aber nicht, dann erhält man folgende Zahlen:

Angew. Substanz:	0,1448 g	} =	100	41,61% C
Gefundene Kohlensäure:	0,2209 >			8,74% H
Gefundenes Wasser:	0,1120 >			49,65% O

Hieraus berechnet sich die summarische Formel $C_7H_{17}O_6$.
Ein im ganzen viermal gefälltes Evernin ergab bei der Analyse folgende Resultate.

I. Angewandte Substanz = 0,2572 g; hiervon waren 0,0064 g unverbrennliche Bestandteile abzuziehen = 2,89%, also:

Angew. Substanz:	0,2508 g	} =	100	42,47% C
Gefundene Kohlensäure:	0,3906 >			7,28% H
Gefundenes Wasser:	0,1645 >			50,25% O

II. Angewandte Substanz = 0,1500 g; hiervon waren 0,0046 g unverbrennliche Bestandteile abzuziehen = 3,1%, also:

				Ber. für $C_7H_{15}O_6$:	
Angew. Substanz:	0,1454 g	} =	100	42,70% C	43,2% C
Gefundene Kohlensäure:	0,2277 >			7,63% H	7,7% H
Gefundenes Wasser:	0,0999 >			49,67% O	49,3% O

Aus diesen Analysen ersieht man, daß ein großer Teil der anorganischen Substanz nach öfterem Lösen und Fällen verschwunden ist und demnach wohl kaum in Verbindung mit dem Kohlehydrat steht. Ferner stimmen die Resultate der Analysen, nach Abzug des anorganischen Restes, innerhalb der Fehlergrenzen miteinander überein. Die Formel $C_7H_{15}O_6$ läßt sich aus beiden Analysen berechnen.

Um ganz sicher zu sein, analysierte ich jedoch noch einmal frisch gefälltes, bei 110° getrocknetes Evernin. Es war zu erwarten, daß hier der anorganische Rest noch etwas höher als 11% sei und daß die Prozentzahlen, bei Vernachlässigung des anorganischen Restes, wieder denen von Stüde nahe kämen.

Angew. Substanz:	0,2004 g	} =	100	36,74% C
Gefundene Kohlensäure:	0,2700 >			6,58% H
Gefundenes Wasser:	0,1188 >			56,68% O

Daraus berechnet sich die Formel $C_6H_{15}O_7$. Der geringere H-Gehalt liegt fast noch in der Fehlergrenze der Analyse.

Der unverbrennliche Rest betrug 0,0280 g, also 14% des Evernins. Zieht man diesen Rest ab, dann erhält man die folgenden Zahlen:

Angew. Substanz:	0.1724 g	} =	42.81% C
Gefundene Kohlensäure:	0.2700 "		7.54% H
Gefundenes Wasser:	0.1188 "		49.65% O

Hieraus ergibt sich die Formel: $C_7H_{15}O_6$.

Man sieht also, daß dem Evernin die Stüdesche Formel nicht zukommen kann, sondern daß es die summarische Zusammensetzung $C_7H_{15}O_6$ haben muß. Stüde hat den unverbrennlichen Rest wohl deshalb übersehen, weil man zu seiner Zeit die Substanz nicht für sich im Schiffchen verbrannte, sondern mit Kupferpulver gemengt, wobei ein etwa bleibender Rückstand natürlich leicht übersehen werden konnte.

Evernin unterscheidet sich also vom Lichenin in der Zusammensetzung. Auch ist es im Gegensatz zum Lichenin sehr klebrig, sodaß z. B. die Filter beim Trocknen fest zusammenklebten. Bei der Oxydation und Verzuckerung erhält man dagegen die gleichen Produkte wie beim Lichenin.

Der unverbrennliche Bestandteil enthält Kalium und Calcium in ansehnlicher Menge, zwei Elemente, die bekanntlich in allen Pflanzen vorkommen. Ferner sind darin ziemlich viel Quarzkörnchen enthalten, die mechanisch an der Pflanze haften und beim Kolieren der Lösung mit durchgehen und sich auch durch Fällen der Lösung mit Alkohol nur schwer beseitigen lassen.

Der Rückstand der Flechte, der nach dem Auskochen mit Wasser hinterblieb, wurde mit 0,5%iger Natronlauge einige Wochen behandelt. Sobald sich die Lauge braun gefärbt hatte, wurde sie durch neue ersetzt. Hierauf wurde die gut ausgewaschene Flechte mit 3%iger Schwefelsäure 10 Stunden erhitzt und dann abfiltriert. Aus dem Filtrat ließ sich ein Sirup gewinnen, dessen Phenylsazon nach dem Umkristallisieren bei 182° schmolz. Der Rest des Sirups wurde mit Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,15) oxydiert, wodurch Schleimsäure erhalten wurde, die nach dem Trocknen im Dampftrockenschrank den Schmelzpunkt 217° hatte. Zuckersäure ließ sich im Filtrat von der Schleimsäure nicht nachweisen.

Die in verdünnten Säuren lösliche Hemizellulose ist demnach, wie bei den beiden vorigen Arten, ein Galaktan.

Der Rückstand, der nach der Abscheidung des genannten Galaktans blieb, wurde im Nickeltiegel mit Ätzkali auf 160° erhitzt, hierauf die Schmelze in Wasser gebracht und nahezu neutralisiert. Der Niederschlag wurde durch Abgießen von der Flüssigkeit getrennt, dann an der Saugpumpe abfiltriert und gut mit Wasser, zuletzt mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Dann ließ ich die Masse einige Stunden in verdünnter Essigsäure stehen, erwärmte gelinde und filtrierte. Das Filtrat wurde mit Ätzkali alkalisch gemacht, worauf sich reichlich weiße Flocken von Chitosan ausschieden, die abfiltriert und mehrmals gelöst und wieder gefällt wurden. Das gut ausgewaschene Chitosan wurde schließlich getrocknet. Mit Jodlösung und verdünnter Schwefelsäure färbte es sich violettrot, so wie es v. Wisselingh¹⁾ für Chitosan angibt. Nach dem Trocknen war die erhaltene Menge so gering, daß eine Analyse nicht ausführbar war, zumal die Substanz noch anorganische Bestandteile enthielt.

Die zuletzt noch übriggebliebene Zellulose wurde zuerst mit Hoffmeisterschem Reagens, dann mit ganz verdünnter Natronlauge behandelt. Trotzdem sie noch ziemlich unrein war, führte ich doch die Jodreaktion auf Zellulose aus. Die Masse färbte sich hierbei nicht rein blau, sondern mehr violett, wohl der Unreinheit wegen. Es scheint ebenfalls, wie bei den früher untersuchten Algen aus Flechten, eine Dextrosozellulose vorzuliegen, die jedoch der geringen Menge wegen nicht verzuckert wurde.

Zusammenfassung: Hemizellulosen bilden weitaus den größten Teil der Flechte. Evernin, in heißem Wasser löslich, Galaktan, in verdünnter heißer Säure löslich, wurden nachgewiesen. Pentosane fehlen. Dem Evernin kann die bisher angenommene Formel nicht zukommen. Chitin ist in geringer Menge vorhanden. Die Algenzellen bestehen aus gewöhnlicher (Dextroso-) Zellulose.

Ramalina fraxinea (L.).

Zusammen mit *Evernia* findet sich auch *Ramalina fraxinea* in Menge an Pappeln bei Donaueschingen. Sie steht

¹⁾ v. Wisselingh, a. a. O., S. 639.

der Evernia sehr nahe und deshalb vermutete ich, daß sie ebenfalls Evernin enthielte. Hauptsächlich um die Richtigkeit dieser Vermutung zu prüfen, wurde die Flechte zum Schluß noch untersucht. Die anderen Bestandteile wurden dagegen nicht weiter berücksichtigt.

Das Vorhandensein von Furol nach der Destillation mit Salzsäure ließ sich bei Ramalina ebensowenig wie bei Evernia nachweisen.

Durch Auskochen mit Wasser und Versetzen des Filtrats mit der gleichen Menge Alkohol erhält man reichlich eine weiße Hemizellulose, die sich, mit Jod bestreut, kaum gelblich färbte. Nach Zusatz von ziemlich konzentrierter Schwefelsäure nahm sie eine blaugrüne Farbe an. Eine Lassaignesche Stickstoffprobe fiel negativ aus.

Ein Teil der erhaltenen Substanz wurde bei 110° getrocknet und analysiert:

I. 0,2809 g hinterließen 0,0034 g Asche = 1,5%

Angew. Substanz:	0,2775 g	}	=	100	44,02% C
Gefundene Kohlensäure:	0,4480 "				7,39% H
Gefundenes Wasser:	0,1848 "				48,59% O
= C ₆ H ₁₂ O ₅					

II. 0,2834 g angewandte Substanz hinterließen 0,0028 g Asche = 1%

Angew. Substanz:	0,2806 g	}	=	100	44,11% C
Gefundene Kohlensäure:	0,4538 "				7,18% H
Gefundenes Wasser:	0,1815 "				48,71% O
= C ₆ H ₁₂ O ₅					

Berechnet für C ₆ H ₁₂ O ₅ :	Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₅ :
---	---

43,9% C	44,4% C
7,3% H	6,2% H
48,8% O	49,4% O

Aus diesen beiden gut miteinander übereinstimmenden Analysen ergibt sich erstens, daß der Gehalt an anorganischen Bestandteilen, ähnlich wie beim Lichemin, ein sehr geringer ist, im Gegensatz zum Evernin, bei dem ich etwa 10 mal soviel anorganische Salze nachweisen konnte.

Die Analysenzahlen stimmen auf die Formel C₆H₁₂O₅. Ob der verhältnismäßig geringe Mehrgehalt an Wasserstoff gegenüber der Formel C₆H₁₀O₅ nicht vielleicht doch auf hygro-

skopisches Wasser zurückzuführen ist, konnte ich aus Mangel an Material noch nicht entscheiden. Wenn dies der Fall wäre, so würde das in heißem Wasser lösliche Kohlehydrat aus Ramalina mit Lichenin isomer, wenn nicht sogar identisch sein.

Wie bei Evernia oxydierte ich auch bei dieser Flechte die erhaltene Hemizellulose. Hierzu wurden 20 g im Dampftrockenschrank getrocknete Substanz mit 80 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.15) eingedampft, mit Wasser aufgenommen und nochmals auf etwa 40 ccm eingedampft. Die Flüssigkeit blieb darauf 1 Tag stehen, dann wurde abfiltriert. Der schwarze Rückstand war sehr gering: Schleimsäure enthielt er keine. Galaktan ist demnach in dieser Hemizellulose nicht vorhanden. Das Filtrat wurde in der Wärme mit Kaliumkarbonat schwach alkalisch gemacht und dann eingedampft. Beim Zusatz von Eisessig ergab sich ein reichlicher, hellbrauner Rückstand, der auf Ton abgepreßt und aus Wasser zweimal umkristallisiert wurde, was ohne Schwierigkeiten möglich war. Ich erhielt so schneeweiße Kristalle, die in Wasser gelöst wurden. Die Lösung wurde mit Ammoniak neutralisiert, dann Silbernitratlösung zugesetzt, wodurch ein dicker, käsiger Niederschlag gefällt wurde, der nach einiger Zeit körnig wurde und zusammenfiel.

Das erhaltene Silbersalz wurde im Exsikkator getrocknet. Die Analyse ergab, daß zuckersaures Silber vorlag.

I. Angew. Substanz:	0.2398 g	} = 50,8 ^o %.	(Berechnet: 50,9 ^o %.)
Gefund. Silber:	0.1218 g		
II. Angew. Substanz:	0.2671 g	} = 50,65 ^o %.	
Gefund. Silber:	0.1353 g		

Zusammenfassung: Der in heißem Wasser lösliche Bestandteil der Ramalina ist den Verbrennungsanalysen nach von dem der Evernia wohl verschieden und möglicherweise nichts anderes als Lichenin. Weitere Untersuchungen hierüber sind in Aussicht genommen.

3. Lebermoose.

Soweit mir bekannt ist, sind bis jetzt noch niemals die Zellwände der Lebermoose auf ihre Zusammensetzung hin genauer untersucht worden, wie überhaupt unsere Kenntnisse der Lebermoose in chemischer Beziehung noch sehr zu wünschen

übrig lassen. Eine kurze Notiz gibt Gjokic,¹⁾ der durch mikrochemische Reaktionen feststellt, daß bei Leber- und Laubmoosen die Zellwände aus Zellulose und Pektinstoffen bestehen. Später beschrieb Czapek²⁾ bei Laubmoosen einen aromatischen Zellwandbestandteil, das Sphagnol, das auch in Lebermoosen von ihm nachgewiesen wurde.

Es war von vornherein wahrscheinlich, daß in der Zusammensetzung der Zellwände verschiedene Arten keine großen Unterschiede zeigten, was auch durch die nachstehenden Untersuchungen bestätigt wurde. Die Membranbestandteile beider untersuchten Arten sind genau die gleichen. Mit Jodlösung und Schwefelsäure färben sich die Wände dunkelblau, mit Ausnahme der Mittellamellen. Nach einigen Autoren soll die Blaufärbung nicht immer gleich eintreten. Bei *Trichocolea* z. B. konnte ich keine reine blaue Farbe erhalten, sondern eine grünblaue. Vielleicht rührt das von Czapeks Sphagnol her. Aus Materialmangel konnte ich keine makrochemische Analyse der bei dieser Art vorhandenen Zellwandstoffe ausführen.

Die wahre Zellulose besteht, wie es scheint, bei den Lebermoosen nur aus Dextrosozellulose, im Gegensatz zu den Laubmoosen, wo Winterstein,³⁾ wenigstens bei einer Art, auch Mannose nachgewiesen hat.

Interessant ist der relativ große Gehalt der untersuchten Pflanzen an Pentosanen. Beim Sammeln des Materials wurden Pflanzen mit stark verdickten Zellecken ausgewählt, da ich in den Verdickungen Hemizellulosen vermutete. Die Erwartung erwies sich z. T. als richtig, denn Pentosane konnten reichlich nachgewiesen werden, aber sie sind in den Zellverdickungen offenbar zusammen mit der echten Zellulose vorhanden, da die Verdickungen nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht kleiner geworden waren. Bei der Identifizierung der Pentosen wurde nur auf Arabinose und Xylose Rücksicht genommen, doch ist es nicht ausgeschlossen, daß vielleicht noch andere Pentosen in den Lebermoosen vorkommen.

¹⁾ Gjokic, Österr. bot. Zeitschr., 1895, S. 330—334.

²⁾ Czapek, «Flora», 1899, S. 361.

³⁾ Winterstein, Diese Zeitschrift, Bd. XXI, S. 152 (1895).

Spektroskopisch ließen sich Methylpentosen nachweisen. Auch hier ist es nicht unmöglich, daß eine neue Methylpentose vorliegt. Die Untersuchungen, welche sich zur Aufgabe stellen, die Methylpentose genau zu charakterisieren, sind überaus schwierig, weil der Gehalt der Moose daran offenbar sehr gering ist. Ich muß mich deshalb mit dem Hinweis auf ihr Vorkommen begnügen.

Ligninsubstanzen fehlen den Lebermoosen, wenigstens fielen meine diesbezüglichen Reaktionen mit Phloroglucin und Salzsäure alle negativ aus. Zu dem gleichen Ergebnis kam auch Gjokic.

Die nachfolgenden eingehenden Schilderungen der Membranstoffe beziehen sich auf zwei nicht gar zu weit auseinander stehende Gattungen aus der Reihe der akrogynen Jungermannien. Es muß weiteren Untersuchungen anheimgestellt bleiben, wie sich die Marchantiaceen und Anthocerotaceen aufbauen, die ja auch entwicklungsgeschichtlich von den hier behandelten Arten abweichen.

Leioscyphus (Jungermannia) Taylori (Hook.)

An einer Felswand am Feldberg (Schwarzwald) konnte ich in hinreichender Menge *Leioscyphus Taylori* sammeln. Dieses Lebermoos wurde deshalb ausgewählt, weil es ein sehr typisch collenchymatisches Zellnetz besitzt. Die Polster zeichneten sich durch große Reinheit aus und konnten fast alle ohne weiteres zur Untersuchung verwendet werden. Das Material wurde im Dampftrockenschrank getrocknet, dann pulverisiert und durch Dampfdestillation ein darin vorhandenes ätherisches Öl gewonnen. Nach der Destillation wurde das Moos während mehrerer Monate mit 0,5%iger Natronlauge behandelt, bis sich diese nicht mehr färbte.

Ein Teil des Moooses wurde mit verdünnter Salzsäure destilliert und mit Anilinacetat reichlich Furol nachgewiesen. In einer anderen Probe wurde das erhaltene Furol quantitativ bestimmt, indem ich es nach der Vorschrift von Tollens¹⁾ mit Phenylhydrazin fällte. Fast augenblicklich trat eine

¹⁾ Tollens, Handb. d. Kohlehydrate, Bd. II, S. 75.

milchige Trübung ein, und nach kurzer Zeit entstand ein kristallinischer Niederschlag von Furophenylhydrazon, der nach eintägigem Stehen in ein Asbeströhrchen abfiltriert und im Dampftrockenschrank getrocknet wurde.

I. 0,6032 g Moos gaben 0,0747 g Furophenylhydrazon
= 0,0535 g oder 8,7% Pentosan.

II. 0,3170 g Moos gaben 0,0386 g Furophenylhydrazon
= 0,0274 g oder 8,6% Pentosan.

Auf die, wie wir gleich sehen werden, ebenfalls vorhandenen Methylpentosen ist bei dieser Fällungsmethode keine Rücksicht genommen worden.

Zum Nachweis von Methylpentosen wurden 100 g gepulvertes Material mit Salzsäure (1,06 sp. Gew.) destilliert, ein Teil des Destillates nach der Angabe von Widtsoe und Tollens¹⁾ mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt, erhitzt und vor den Spektralapparat gebracht. Es zeigte sich bald eine Absorption des brechbareren Endes des Spektrums bis zum Grün, wie dies für Methylfurool charakteristisch ist. Eine andere Probe wurde nach der Methode von Tollens und Oshima²⁾ zu gleichen Teilen mit konzentrierter Salzsäure versetzt und wenig Phloroglucinlösung zugegeben. Diese Reaktion ist weit empfindlicher, denn mit 10 Tropfen Destillat, 1 Tropfen Phloroglucinlösung und 10 Tropfen Salzsäure erhielt ich nach dem Verdünnen auf 20 ccm noch ein deutliches Absorptionsspektrum.

Nach der mehrmonatlichen Behandlung der Hauptmenge des Materials mit ganz verdünnter Natronlauge in der früher beschriebenen Weise wurde es mit 5%iger Schwefelsäure 6 Stunden gekocht, wodurch sich die Hemizellulosen lösen. Aus dieser Lösung wurde ein Sirup dargestellt, der sehr starke Furoolreaktion gab, somit die nachgewiesenen Pentosen enthält. Nach mehrmaligem Reinigen durch Alkohol wurde er auf Arabinose und Xylose getrennt untersucht.

Der eine Teil diente zur Darstellung des Bertrandischen

¹⁾ Widtsoe und Tollens, B. B., Bd. XXXIII, S. 143 (1900).

²⁾ Tollens und Oshima, B. B., Bd. XXXIV, S. 1425 (1901).

Bromkadmiumxylonats¹⁾ in der schon angegebenen Weise. Nach einigen Stunden hatten sich zahlreiche mikroskopische Kriställchen von Bromkadmiumxylonat gebildet.

Ein zweiter Teil des Sirups diente zur Darstellung des Arabinosebenzylphenylhydrazons nach Ruff.²⁾ 20 Tropfen Sirup wurden mit 2 ccm 70%igem Alkohol versetzt und hierzu eine Lösung von 20 Tropfen Benzylphenylhydrazin in 1 ccm absolutem Alkohol gegeben. Nach kräftigem Schütteln wurde die Flüssigkeit sich selbst überlassen. Am nächsten Tag hatten sich weiße Kristallkugeln gebildet, die aus 75%igem Alkohol umkristallisiert, schöne weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 172° darstellten. (Schmelzpunkt 173°.)

Um etwa vorhandene Mannose nachweisen zu können, wurden 400 g gepulvertes Material mit 5%iger Schwefelsäure gekocht. Das neutralisierte und mit Tierkohle entfärbte Filtrat wurde eingedampft und mehrere Tage mit essigsauerm Phenylhydrazin stehen gelassen. Es entstand kein Niederschlag, wodurch die Abwesenheit von Mannose erwiesen war. Nach dem Erwärmen fiel reichlich Osazon aus, das bei 203° schmolz, also Dextroseosazon war. Der entstandene Traubenzucker stammte aber offenbar aus dem Inhalt der Mooszellen, der ja nicht entfernt worden war.

Der nach der Entfernung der Hemizellulosen bleibende Rückstand des Moores wurde nach Hoffmeister³⁾ mit der sechsfachen Menge Salzsäure (sp. Gew. 1,05) und soviel chlor-sauerm Kali versetzt, daß noch ein Teil ungelöst blieb. Nach eintägigem Stehen wurde die fast weiße Masse abfiltriert, gut ausgewaschen und mit sehr verdünntem Ammoniak behandelt. Die gut ausgewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Masse wurde dann in der Kälte in 80%iger Schwefelsäure gelöst, nach einigem Stehen auf 3% freie Säure verdünnt und sechs Stunden gekocht.

Ein Teil des schließlich erhaltenen Sirups wurde mit essigsauerm Phenylhydrazin versetzt und 1 Tag stehen gelassen.

¹⁾ Bertrand, Bull. chim. (3. Serie), Bd. V, S. 554.

²⁾ Ruff, B. B., Bd. XXXII, S. 3234 (1899).

³⁾ Hoffmeister, Ref. in Just., Bot. Jahrb., 1888, Bd. I, S. 690.

Es entstand keine Fällung, wodurch auch bei der echten Zellulose die Abwesenheit von Mannose dargetan ist. Nach dem Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad entstand eine reichliche Menge Osazon, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 203° schmolz, somit als Dextrosophenylosazon zu betrachten ist.

Ein anderer Teil des Sirups wurde mit Salpetersäure oxydiert und das saure Kaliumsalz der Zuckersäure dargestellt. Dieses wurde in das Silbersalz umgewandelt, dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Angew. Substanz: } 0,5117 \text{ g} \\ \text{Gef. Silber: } 0,2598 \text{ g} \end{array} \right\} = 50,7\% \text{ (Berechnet: } 50,9\% \text{)}$$

Daraus ergibt sich, daß eine Dextrosozellulose vorlag.

Zusammenfassung: Hemizellulosen: Xylan, Araban, Methylpentosan: Mannose ist nicht vorhanden. Echte Zellulose: Dextrosozellulose.

Mastigobryum trilobatum (L.).

Auch Mastigobryum trilobatum wurde seiner Zelleckverdickungen wegen, aus den schon geschilderten Gründen, zur Untersuchung ausgewählt, zumal es in einem Walde am Titisee (Schwarzwald) in großer Menge auftritt und von hier in fast beliebigen Quantitäten zur Verfügung stand.

Die Verarbeitung war genau die gleiche wie bei Leioscyphus, nur mit der Ausnahme, daß dieses Material reichlich mit Tannennadeln vermischt war, die zuerst ausgesucht werden mußten. Zu diesem Zweck wurden die Pflanzen zuerst getrocknet, dann ließ sich ein großer Teil der Nadeln durch Schütteln und Klopfen entfernen. Der Rest wurde sorgfältig durch Aussuchen beseitigt, was eine zwar mühsame, aber unbedingt notwendige Arbeit ist. Ein ätherisches Öl wurde wie bei Leioscyphus gewonnen.

Auch dieses Moos zeigte starke Furoreaktion. Eine quantitative Analyse, in gleicher Weise wie bei der vorigen Pflanze ausgeführt, ergab folgende Zahlen:

$$0,5307 \text{ g bei } 100^\circ \text{ getrocknetes Moos gaben } 0,0605 \text{ g Furophenylhydrazon} \\ = 0,0429 \text{ g oder } 8,0\% \text{ Pentosan.}$$

Der Gehalt ist also ziemlich der gleiche, wie bei *Leioscyphus*.

Eine Probe wurde in der beschriebenen Weise unter Zusatz von Phloroglucin spektroskopisch auf Methylpentosen geprüft. Wie bei *Leioscyphus* wurde auch bei diesem Lebermoos eine deutliche Absorption des Spektrums von grün bis blau wahrgenommen, wodurch auch hierfür der Nachweis von Methylpentosen erbracht ist.

Das gepulverte Material wurde danach während 6 Monaten mit 0,5% iger Natronlauge bei Zimmertemperatur ausgezogen, öfters dazwischen mit Wasser gekocht, schließlich mit Alkohol und dann mit Äther behandelt. Als sich nach längerem Stehen die Lauge kaum mehr färbte, wurde das Material zunächst mit 5% iger Schwefelsäure gekocht, um die Hemizellulosen in Lösung zu bekommen. Nach 6stündigem Kochen zeigte der Rückstand keine Pentosanreaktion mehr. Die vom Moos abfiltrierte Lösung wurde mit Wasser aufs doppelte Volumen gebracht, nochmals einige Stunden erhitzt und dann mit Schlemmkreide neutralisiert. Der erhaltene Sirup wurde geteilt.

Der eine Teil des Sirups wurde nach Ruff mit Benzylphenylhydrazin auf Arabinose geprüft, wie bei *Leioscyphus* näher angegeben ist. Nach zweitägigem Stehen zeigten sich reichlich helle, kugelige Kristallwarzen, die bei 169° schmolzen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigten die nun schneeweißen, kleinen Nadeln den Schmelzpunkt 173°, der mit dem des Arabinosebenzylphenylosazons genau übereinstimmt.

Ein anderer Teil des Sirups wurde nach Bertrand mit Brom und Kadmiumcarbonat behandelt. Nach mehrstündigem Stehen erschienen Kristalle, die unter dem Mikroskop wetzsteinförmig aussahen, woraus auf Xylose geschlossen werden darf. Diese Reaktion wurde nochmals mit einer größeren Menge Sirup wiederholt. Nach Zusatz von Alkohol fiel bald ein Niederschlag aus, der sich nach eintägigem Stehen zu reichlichen weißen Nadeln umgebildet hatte. Diese wurden auf Ton abgepreßt und getrocknet. Sie verwitterten hierbei, was für Bromkadmiumxylonat charakteristisch ist.

Auf Mannose wurde wie bei *Leioscyphus* vergeblich geprüft.

Der mit verdünnter Schwefelsäure ausgekochte Rückstand des Moores wurde getrocknet und dann mit Hoffmeisterschem Reagens behandelt. Nach eintägigem Stehen wurde das gebleichte Moos ausgewaschen, öfters mit verdünntem Ammoniak ausgekocht, getrocknet und in 78%iger Schwefelsäure gelöst. Wie bei *Leiosecyphus* wurde ein Sirup gewonnen, der durch wiederholtes Lösen in Alkohol von anorganischen Bestandteilen befreit wurde. Ein Teil desselben wurde mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt und stehen gelassen. Es entstand kein Niederschlag, was die Abwesenheit von Mannose beweist. Nach dem Erwärmen schied sich reichlich ein Osazon ab, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 204° schmolz, danach Dextrosephenylosazon war.

Ein weiterer Teil des Sirups wurde mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) oxydiert, wodurch ich Zuckersäure erhielt, deren Silbersalz analysiert wurde.

Angew. Substanz: 0,3248 g }
 Gef. Silber: 0,1650 „ } = 50,8%. (Berechnet: 50,9%.)

Hierdurch ist sichergestellt, daß eine Dextrosozellulose vorliegt.

Zusammenfassung: Hemizellulose: Xylan, Araban, Methylpentosan: Mannose ist nicht nachweisbar. Echte Zellulose: Dextrosozellulose.

4. Laubmoose.

Winterstein¹⁾ zeigte vor 10 Jahren, daß die Zellulose eines Gemisches verschiedener Bryaceen bei der Hydrolyse Dextrose und Mannose liefere. Mannose wurde sonst selten bei echter Zellulose gefunden und der Umstand, daß auch verschiedene Farne nach Winterstein das Mannosemolekül zum Aufbau ihrer Wände benutzen, könnte die Ansicht aufkommen lassen, die Archegoniaten enthielten diesen Bestandteil in der Mehrzahl der Fälle. Da bei den nachfolgenden Laubmoosen, wie auch bei den untersuchten Lebermoosen keine Mannose nachzuweisen war, scheint auch bei den Archegoniaten Mannose nur ausnahmsweise vorzukommen.

¹⁾ Winterstein, Diese Zeitschrift, Bd. XXI, S. 152 (1895).

Außer der genannten Arbeit sind noch einige andere Mitteilungen über Zellwandbestandteile der Laubmoose in der Literatur zu finden. So beschreiben Draggendorff¹⁾ und Treffner²⁾ eine Metaarabinsäure, über deren chemische Natur man aber nichts Sicheres aussagen kann. Vielleicht liegt irgend ein Pektinstoff vor, wie sie häufig bei Moosen vorkommen. In neuerer Zeit hat Czapek³⁾ aromatische Membranbestandteile aus Laubmoosen dargestellt, die er Sphagnol und Dicranumberbsäure nannte.

Die Menge der Zellulose ist bei Leber- und Laubmoosen sehr verschieden. Nach Lohmann⁴⁾ enthalten die Laubmoose etwa sechsmal soviel als die Lebermoose, die nur etwa 11% Rohfaser, auf Trockensubstanz berechnet, aufweisen. Deshalb erfordert auch die Analyse der Laubmoose weniger Material, als die der Lebermoose.

Lignin fehlt nach meinen und anderen Untersuchungen auch den Laubmoosen. Auch die Blaufärbung der Zellulose mit Jodlösung und Schwefelsäure tritt nicht immer sofort ein. Nach Czapek ist dies durch die Anwesenheit der phenolartigen Körper begründet.

Sphagnum cuspidatum (Ehrh.).

Das Material stammt aus dem Hinterzartener Moor am Feldberg (Schwarzwald), von wo fast absolut reine Rasen von *Sphagnum cuspidatum* var. *plumosum* in großer Menge zu erhalten sind. Gleich von vornherein teilte ich die gesammelten Pflanzen in zwei Hälften. Die eine wurde auf Hemicellulosen untersucht, die andere mit Schulzeschem Reagens behandelt, um später auf Zellulosen geprüft zu werden.

Eine Probe wurde mit Salzsäure destilliert und im Destillat mit Anilin und Essigsäure Furol nachgewiesen. Die Rotfärbung war nicht sehr intensiv, woraus auf geringen Pentosengehalt geschlossen werden darf. Trotzdem versuchte ich eine genauere

¹⁾ Draggendorff, Analysen von Pflanzen, S. 88 (1882).

²⁾ Treffner, Chemie der Laubmoose, Diss. Dorpat 1881.

³⁾ Czapek, «Flora», 1899, S. 361.

⁴⁾ Lohmann, Blft. Bot. Zentralbl., 1903, S. 230.

Charakterisierung der Pentosen. Zu diesem Zweck wurde der eine Teil des Materials ein halbes Jahr lang abwechselnd mit kalter, 0,5%iger Natronlauge und heißem Wasser behandelt. Zum Schluß wurde es mit Alkohol und Äther ausgekocht. Das zerkleinerte Moos wurde hierauf mit 3%iger Schwefelsäure etwa 10 Stunden erwärmt, dann abfiltriert. Die Sphagnumpflanzen zeigten nach dieser Behandlung keine Pentosanreaktion mehr. Das Filtrat wurde mit Baryumkarbonat neutralisiert, filtriert und eingedampft. Ich erhielt nur einen geringen Rückstand, aus welchem durch öfteres Behandeln mit Alkohol schließlich eine kleine Menge Sirup gewonnen wurde. Dieser Sirup zeigte nun sehr starke Furoolreaktion.

Um zu erfahren, welche Pentosen vorhanden seien, prüfte ich einen Teil mit der Bertrandschen Reaktion auf Xylose, den anderen nach Ruff auf Arabinose.

Nach Bertrand gab ich 2 Tropfen Sirup, 8 Tropfen Wasser, 1 Tropfen Brom zusammen und ließ die Mischung einen Tag stehen. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Kadmiumkarbonat gesättigt, das Brom verjagt und eingedampft. Nach Zusatz von Wasser wurde vom ungelöst Gebliebenen abfiltriert und das Filtrat mit gleichviel Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit hatten sich Kristalle von der charakteristischen, wetzsteinförmigen Gestalt gebildet, wie sie für das Bromkadmiumxylylonat angegeben werden.

Arabinose konnte ich unter den geschilderten Umständen nicht nachweisen, doch dürfte bei reichlicherem Material der Nachweis vielleicht doch noch gelingen.

Der mit Schulzeshem Reagens 14 Tage stehen gebliebene Teil des Materials sah nach wiederholtem Waschen schneeweiß aus. Die Masse wurde dann noch 1 Stunde mit einer Lösung von 50 ccm konzentriertem Ammoniak auf 1 l Wasser gekocht. Die einzelnen Zellen zerfallen hierbei und man erhält eine schleimige Masse, die abfiltriert und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Exsikkator über Schwefelsäure wurde die nun grau aussehende Masse nach der Methode von Flechsig in Schwefelsäure gelöst. Die Verzuckerung geschah in der üblichen Weise mit 3%iger

Schwefelsäure. Sie war sehr langwierig, da im ganzen 30 l gekocht werden mußten. Die neutralisierte und im Vacuumapparat bei 25° eingedampfte Zuckerlösung wurde durch wiederholtes Lösen in Alkohol von anorganischen Salzen befreit. Ein auf diese Weise dargestellter Sirup wurde zum Teil mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt und bei Zimmertemperatur (30°) stehen gelassen. Nach 24 Stunden hatte sich ein geringer dunkelgelber Niederschlag gebildet, der bei 183—184° schmolz, beim Umkristallisieren aber nur in unzureichender Menge zum Vorschein kam. Es ist nach alledem sehr unwahrscheinlich, daß ein Mannosephenylhydrazon vorlag, denn dieses müßte sich rascher gebildet haben und ist farblos.

Das Filtrat von diesem geringen Niederschlag wurde auf dem Wasserbad erwärmt, worauf sich bald ein reichlicher, gelber Niederschlag bildete, dessen Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 203—204° lag, bei welcher Temperatur auch ein Kontrollpräparat, aus reiner Dextrose dargestellt, schmolz.

Ein anderer Teil des Sirups wurde mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) oxydiert und in bekannter Weise das Silbersalz der entstandenen Zuckersäure dargestellt.

0,0400 g zuckersaures Silber ergaben 0,0204 g Silber = 51,0%
(Berechnet: 50,9%.)

Hieraus erhellt mit Sicherheit, daß die Zellulose von Sphagnum ausschließlich Dextrose liefert. Wenn überhaupt Mannose darin vorkommt, ist die Menge sehr gering.

Zusammenfassung: Hemizellulose: Xylan: Zellulose: Dextrosozellulose.

Polytrichum commune (L.).

Ohne bestimmte Gründe, lediglich weil mir das Material bei Freiburg leicht zur Verfügung stand, habe ich als zweites Laubmoos Polytrichum commune gewählt. Das gesäuberte Material wurde mit einer Schere zerkleinert und abwechselnd mit Wasser gekocht und dann mit 0,5%iger Natronlauge in der Kälte behandelt. Sobald sich die Lauge dunkelbraun gefärbt hatte, wurde sie durch neue ersetzt. Es dauerte fast ein

Jahr, bis ich das Material zur Untersuchung benutzte, und auch dann war die Lauge in einigen Tagen wieder gefärbt. Ich durfte jedoch annehmen, daß das Protoplasma entfernt sei und daß die braune Farbe von einem Membranstoff herrühre.

Das frische Material wurde auf Furol geprüft. Mit Anilinacetat erhielt ich nur schwache Rotfärbung, woraus man schließen darf, daß Pentosane nur in geringer Menge vorhanden sind. Da sie bei meinen sonstigen Untersuchungen stets als Hemizellulosen vorhanden waren, wurde das ausgewaschene, mit verdünnter Natronlauge in der beschriebenen Weise vorbereitete Material mit 6%iger Schwefelsäure 6 Stunden gekocht, abfiltriert, das Filtrat aufs doppelte verdünnt, nochmals gekocht, dann mit Schlemmkreide neutralisiert und ein Sirup darzustellen versucht. Ich erhielt nur eine sehr geringe Menge, die, mit Salzsäure destilliert, Anilinacetat nicht rot färbte. Es waren also keine Pentosane vorhanden. Die geringen, anfangs nachgewiesenen Mengen sind wahrscheinlich durch die fast einjährige Behandlung mit verdünnter Natronlauge in Lösung gegangen.

Der dunkelbraune Rückstand des Moores wurde 6 Stunden in Hoffmeisterschem Reagens liegen gelassen, in welchem er sich sehr bald hellgelb färbte. Nach öfterem Auswaschen wurde das gebleichte Moos in verdünntem Ammoniakwasser mehrmals erhitzt, in welchem sich die Pflanzen anfangs mahagonirot färbten, während die Filtrate tief rotbraun aussahen. Es ist demnach wohl ein aromatischer Bestandteil in den Membranen vorhanden, der in saurer Flüssigkeit nur schwach, in alkalischer dagegen rotbraun gefärbt ist. Ich habe diesen Bestandteil, der mit den von Czapek beschriebenen viel Ähnlichkeit hat, nicht näher untersucht. Er scheint einen wesentlichen Bestandteil der Membrane auszumachen.

Die möglichst gereinigte und schließlich im Trockenschrank getrocknete Zellulose wurde in 80%iger Schwefelsäure einen Tag stehen gelassen, dann auf 4%ige Säure verdünnt und hydrolysiert.

Der erhaltene, durch wiederholtes Lösen in Alkohol gereinigte Sirup wurde zum Teil mit essigsäurem Phenylhydrazin versetzt und 1 Tag stehen gelassen. Es hatte sich kein Mannose-

hydrazon gebildet. Beim Erwärmen schied sich ein Osazon aus, das nach dem Umkristallisieren bei 203° schmolz, also Dextrosophenylosazon war.

Ein anderer Teil des Sirups wurde mit Salpetersäure oxydiert. Ich erhielt hierdurch Zuckersäure, deren Silbersalz hergestellt und analysiert wurde.

Angew. Substanz: 0,3260 g }
Gef. Silber: 0,1649 > } = 50,6% . (Berechnet: 50,9%.)

Auch hieraus erhellt, daß der Sirup aus Dextrose bestand.

Zusammenfassung: Hemizellulosen: Pentosane in sehr geringer Menge. Echte Zellulose: Dextrosozellulose. Ferner ist in den Membranen wahrscheinlich ein aromatischer Bestandteil reichlich vorhanden.