

Beiträge zur Kenntnis der Hemicellulosen.

Von
N. Castoro.

(Aus dem agrikultur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)
(Der Redaktion zugegangen am 28. August 1906.)

Die Untersuchung, über welche ich im folgenden berichte, schließt sich den von E. Schulze und mir¹⁾ früher publizierten Arbeiten über Hemicellulosen an. Als Objekte für letztere Arbeiten dienten die Samen von *Lupinus hirsutus*, sowie das unterste Stengelglied des Besenrieds (*Molinia caerulea*). Die in den Cotyledonen der genannten Samen in reichlicher Quantität enthaltenen Hemicellulosen lieferten bei der Hydrolyse Galaktose und Arabinose: beide Zuckerarten konnten in Krystallen rein dargestellt werden. Die im Stengel der *Molinia caerulea* enthaltenen Hemicellulosen lieferten Xylose; neben letzterer konnten d-Glukose und Fruktose ziemlich sicher nachgewiesen werden.

Für die jetzt ausgeführte Untersuchung verwendete ich als Objekte die an Hemicellulosen reichen Samen von *Ruscus aculeatus* — ein Material, auf das ich von Herrn Dr. H. C. Schellenberg aufmerksam gemacht wurde —, sowie die Schalen der Samen von *Pinus Cembra*, *Lupinus angustifolius* und *Lupinus albus*. Nach der mikroskopischen Untersuchung bestehen die zuerst genannten Samenschalen aus porösen Steinzellen, deren Lumen fast ganz verschwunden ist;²⁾ die beim Kochen dieser Schalen mit verdünnten Säuren erhaltenen Zuckerarten können nur aus Zellwandbestandteilen entstanden sein. Auch in den Schalen der Lupinensamen lassen sich, wie mir von Herrn Dr. H. C. Schellenberg mitgeteilt wurde, mikrochemisch Hemicellulosen nachweisen, und zwar in den Stabzellen- und

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXVII, S. 40, und Bd. XXXIX, S. 318.

²⁾ Ich verweise auf die Abhandlung von E. Schulze u. N. Rongger in den Landwirtschaftlichen Versuchsstationen, Bd. LI, S. 194.

Fußzellen-Schichten. Es sei hier erwähnt, daß schon früher in unserem Laboratorium gemachte Beobachtungen auf das Vorhandensein eines Galaktans in den Schalen der Samen von *Lupinus luteus* schließen lassen; doch wurde die bei der Hydrolyse dieses Galaktans entstandene Galaktose nicht isoliert, sondern nur durch Darstellung ihres Oxydationsproduktes, nämlich der Schleimsäure, nachgewiesen.

A. Samen von *Ruscus aculeatus*.

Zur Untersuchung dieser Samen wurde ich veranlaßt durch eine Mitteilung des Herrn Dr. H. C. Schellenberg, die ich hier folgen lasse: «*Ruscus aculeatus*, der Mäusedorn, ist ein dem Spargel verwandter Vertreter der Liliaceen des Mittelmeergebietes. Er bildet schöne rote kirschenähnliche Beeren von leuchtender Farbe, in denen sich je 1—4 erbsengroße Samen vorfinden.

Diese besitzen ein außerordentlich hartes Endosperm von starker Entwicklung. Der an der Basis sitzende Embryo ist klein und die Samenhaut ist schwach entwickelt, fast die ganze Masse des Samens besteht aus dem mächtig entwickelten Endosperm. Die Zellen besitzen außerordentlich stark verdickte Membranen und sind denen der zentralgelegenen Partie des Dattelendospermes ähnlich. Bei der Keimung der Samen werden diese Membranverdickungen gelöst. Von dem Cotyledo aus schreitet die Lösung konzentrisch vorwärts, bis die ganze Substanz durch den Embryo aufgenommen ist. In den einzelnen Zellen sind die radial stehenden Korrosionskanälchen während der Lösung leicht zu beobachten. Die Membranen dienen dem Keimling somit als Reservematerial. In mikrochemischer Beziehung unterscheiden sich diese Membranen von der echten Cellulose. Durch kochende 5%ige Schwefelsäure gehen sie größtenteils in Lösung. In Kupferoxydammoniak lösen sie sich nicht, mit wässriger Jodlösung nehmen sie nur einen schwach gelblichen Farbenton an. Mit Chlorzinkjodlösung geben sie anfänglich eine ziegelrote Färbung, die bei längerer Einwirkung oder bei konzentriertem Reagens in einen dunklen rotvioletten Ton übergeht.

In diesem Verhalten gegen Chlorzinkjodlösung unterscheiden sich diese Membranen von den Hemicellulosen-Membranen der Dattel, der Lupinen, der Molinia und der Primulaceen. Es war deshalb zu erwarten, daß auch bei den Inversionsprodukten der Membransubstanz sich andere Verhältnisse als bei den genannten Objekten zeigen würden. Zudem ist noch kein Vertreter der Liliaceen nach dieser Richtung untersucht worden. Ich ließ deshalb eine genügende Anzahl dieser Samen in einer Gärtnerei bei Nizza sammeln, die zu vorliegender Untersuchung verwendet wurden.»

Über das Verfahren, welches ich anwendete, um über die in den genannten Samen enthaltenen Hemicellulosen Aufschluß zu erhalten, ist folgendes zu sagen:

Die Samen wurden zunächst zerkleinert, was wegen ihrer großen Härte bedeutende Mühe machte. Dann wurden sie durch Behandlung mit Äther von dem größten Teile des Fettes befreit, zur Entfernung der Eiweißsubstanz usw. mit 0,2%iger kalter Natronlauge, dann mit noch stärker verdünnter Lauge, schließlich mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion behandelt. Der Rückstand wurde auf ein Filter gebracht, zuerst mit verdünntem, dann mit absolutem Alkohol gewaschen, hierauf getrocknet und fein zerrieben.

300 g des Pulvers erhitze ich mit 3 l 3%iger Schwefelsäure 5 Stunden lang im Glaskolben am Rückflußkühler, zuerst im Wasserbade, dann über freiem Feuer, trennte die dabei entstandene Lösung nach dem Erkalten durch Filtration vom Ungelösten, fügte noch so viel Schwefelsäure hinzu, daß die Flüssigkeit ca. 3% davon enthielt, und erhitze dann noch einige Stunden am Rückflußkühler. Die Flüssigkeit wurde durch Behandlung mit Baryumhydroxyd von der Schwefelsäure befreit und im Wasserbad zum Sirup eingedunstet.

Dieser Sirup wurde mit siedendem 95%igen Alkohol behandelt, wobei fast alles in Lösung ging (Lösung A).

Den zurückgebliebenen Teil des Sirups erhitze ich mit 80%igem Weingeist, wobei nur wenig in Lösung ging (diese Lösung habe ich nicht weiter untersucht).

Die alkoholische Lösung A wurde auf dem Wasserbad

wieder zum Sirup eingedunstet, letzterer auf verschiedene Zuckerarten untersucht.

Prüfung auf Pentosen.

Zu 20 g Sirup, in 140 ccm 75%igem Weingeist gelöst, wurden 35 g Benzylphenylhydrazin, in 70 ccm 80%igem Weingeist gelöst, zugesetzt.

Die Lösung wurde, um die Bildung eines Benzylphenylhydrazons zu beschleunigen, über Schwefelsäure im Exsikkator stehen gelassen. Nach und nach schieden sich Krystalle aus. Diese Krystalle wurden abfiltriert, mit kaltem 95%igem Weingeist gewaschen, dann in siedendem absoluten Alkohol aufgelöst. Innerhalb 12 Stunden schieden sich wieder Krystalle aus. Ich glaubte nun es mit Arabinosebenzylphenylhydrazon zu tun zu haben: dies war aber nicht der Fall.

Die Ausscheidung bestand aus zwei Verbindungen: die eine, nur in geringer Menge vorhanden, entsprach in ihren Eigenschaften dem Arabinosebenzylphenylhydrazon. Sie schmolz bei 172° C., während für reines Arabinosebenzylphenylhydrazon 174° als Schmelzpunkt angegeben wird. Auch gab sie beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure die kirschrote Färbung, welche den Pentosen zukommt.

Die in kochendem absoluten Alkohol leicht lösliche Verbindung erwies sich als Mannosebenzylphenylhydrazon. Sie krystallisierte in weißen Nadeln, was auch für das genannte Hydrazon angegeben wird, und schmolz bei 167° C., während für das ebengenannte Hydrazon ein Schmelzpunkt von 165° C. angegeben wird.

Untersuchung auf Mannose.

Ein anderer Teil des Sirups wurde auf Mannose verarbeitet, da eine kleine Menge des obengenannten Sirups, auf Mannose geprüft, positive Resultate gab. Über die Art und Weise, in der ich behufs Gewinnung der Mannose den obigen Sirup behandelte, ist folgendes anzugeben: 20 g Sirup wurden in 150 ccm destillierten Wassers gelöst, der entstandenen Lösung wurden 27 g Phenylhydrazin, in 75 ccm Eisessig gelöst, zu-

gesetzt. Aus dieser Lösung schieden sich innerhalb einer halben Stunde in reichlicher Menge gelbe Blättchen aus, die ich zweimal aus viel Wasser umkrystallisierte. Das in dieser Weise erhaltene Produkt bestand aus glänzenden Blättchen und schmolz bei 198—199° C. Die Eigenschaften und der Schmelzpunkt meines Produktes stimmen überein mit demjenigen von reinem Mannosephenylhydrazon.

Aus den im vorigen gemachten Mitteilungen ergibt sich, daß die in den Ruscussamen enthaltenen Hemicellulosen bei der Hydrolyse Arabinose und Mannose lieferten; die letztere Zuckerart habe ich aber in viel größerer Menge erhalten als die erstere. Die Prüfung auf Galaktose und d-Glukose gab ein negatives Resultat.

B. Samenschalen von *Pinus Cembra*.

Zur Gewinnung der Schalen wurden die Samen von *Pinus Cembra* zerbrochen, dann wurden die Körner herausgenommen. Die Schalen wurden nun getrocknet und hierauf fein pulverisiert, was beträchtliche Mühe verursachte.

Das Pulver wurde im Perkolator mit Äther extrahiert. Zur Entfernung der Eiweißsubstanzen behandelte ich es mit 0,1%iger kalter Natronlauge, dann mit noch stärker verdünnter Lauge, schließlich mit Wasser. Ich trennte die Extrakte durch Abhebern vom Ungelösten, nachdem letzteres sich in der Flüssigkeit gut abgesetzt hatte, und wusch es sodann durch Dekantieren mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion aus. Der so erhaltene Rückstand wurde ungefähr 4 Stunden lang im Glaskolben am Rückflußkühler mit 5%iger Schwefelsäure erhitzt, dann die dabei entstandene Lösung nach dem Erkalten durch Filtration vom Ungelösten getrennt und noch 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht.

Die Flüssigkeit wurde hierauf mit Hilfe von Baryumhydroxyd von der Schwefelsäure befreit und im Wasserbad zum Sirup eingedunstet. Diesen Sirup behandelte ich mit siedendem 95%igen Alkohol, wobei ein Teil in Lösung ging; ich wiederholte diese Operation noch mehrmals, bis fast keine Substanz mehr aufgelöst wurde. Den ungelöst zurückgebliebenen Teil

des Sirups erhitzte ich mit ungefähr 80%igem Alkohol, bis er sich zum größten Teil gelöst hatte. Die Lösung wurde eingedunstet: der dabei erhaltene Sirup ging bei mehr als einjährigem Stehen nicht in krystallinischen Zustand über. Bei Untersuchung dieses Sirups ergab sich folgendes: Die Prüfung auf Mannose und Fruktose gab negative Resultate, dagegen ließ sich Galaktose durch die Schleimsäurebildung nachweisen. 1,7 g Sirup wurden mit ungefähr 22 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,15 nach der Vorschrift von Tollens auf dem Wasserbade erhitzt. Als Oxydationsprodukte schieden sich Schleimsäure und Oxalsäure aus. Die Menge der Schleimsäure betrug ca. 0,9 g; diejenige der Oxalsäure ungefähr 0,4 g. Die Lösung der Oxalsäure gab auf Zusatz von Ferrosulfat gelbe Krystalle von Eisenoxalat und mit Kalklösung den bekannten weißen Niederschlag von Calciumoxalat. Die Schleimsäure wurde durch den Schmelzpunkt 213—214° C. identifiziert. Aus diesem Befunde ist zu schließen, daß der Sirup Galaktose enthielt.

Es war nun zu prüfen, ob bei der Hydrolyse auch Pentosen entstanden waren. Dieselben waren vorzugsweise in der bei Behandlung des Zuckersirups mit kochendem 95%igem Alkohol entstandenen Lösung zu suchen, da ein kleiner Teil dieses Sirups, mit Phloroglucin und Salzsäure im Reagenzglas erhitzt, die kirschrote Färbung der Pentosen gab. Diese alkoholische Lösung lieferte bei langsamem Verdunsten unter wiederholtem Zusatz von Alkohol Krystallkrusten. Ein Quantum solcher Krystalle wurde in 75%igem Alkohol aufgelöst: der entstandenen Lösung setzte ich dann, nach der Vorschrift von O. Ruff und G. Ollendorf,¹⁾ eine weingeistige Lösung von Benzylphenylhydrazin zu. Beim schwachen Erwärmen schieden sich keine Krystalle von Benzylphenylhydrazon aus. Also war anzunehmen, daß Arabinose fehlte oder in sehr kleiner Quantität vorhanden war.

Ich krystallisierte nun den Zucker aus Alkohol um und untersuchte ihn dann auf sein spezifisches Drehungsvermögen. Ich erhielt dabei unter Anwendung eines Soleil-Ventzkeschen Polarisationsapparates folgende Resultate:

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXXII, S. 3235.

Eine wässrige Zuckerlösung, die in 10 ccm 1 g Trockensubstanz enthielt, drehte im 200 mm-Rohr bei 20° C. nach 24 Stunden + 12°, demnach ist

$$[\alpha]_D = + 20,7^\circ.$$

Das Produkt wurde noch einmal aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert, was leicht gelang, dann wurde auf sein Drehungsvermögen untersucht. Das Resultat war nun folgendes: Eine wässrige Lösung, die in 20 ccm 2 g Substanz enthielt, drehte im 200 mm-Rohr bei 19° C. 11,6° nach rechts: demnach war

$$[\alpha]_D = + 20^\circ.$$

Die Zahl stimmt mit dem spezifischen Drehungsvermögen der Xylose ziemlich gut überein. Das Drehungsvermögen der reinen Xylose ist noch etwas niedriger, nämlich

$$[\alpha]_D = + 18 \text{ bis } + 19^\circ;$$

für nicht sehr oft umkrystallisierte Xylose fand man aber wiederholt

$$[\alpha]_D = + 20^\circ.$$

Eine Bestätigung der Annahme, daß Xylose vorlag, lieferte noch die Untersuchung des daraus dargestellten Osazons, welches bei 156—157° schmolz; diese Zahl stimmt mit dem Schmelzpunkt eines Osazons, welches aus einem Xylosepräparat unserer Sammlung hergestellt worden war, überein.

Aus diesen Versuchsergebnissen geht hervor, daß die in den Samenschalen von *Pinus Cembra* vorhandenen Hemicellulosen bei der Hydrolyse mit 5%iger Schwefelsäure Xylose und Galaktose lieferten. Das Vorhandensein von Galaktose neben Xylose ist von gewissem Interesse, da Galaktose häufig neben Arabinose gefunden worden ist. Daß aber die Galaktose nicht immer von der zuletzt genannten Pentose begleitet wird, ist schon aus einer von E. Schulze¹⁾ aufgestellten Tabelle zu ersehen, in der die Zuckerarten genannt werden, die bei Untersuchung einer beträchtlichen Anzahl pflanzlicher Substanzen

¹⁾ E. Schulze, Über die zur Gruppe der stickstofffreien Extraktstoffe gehörenden Pflanzenbestandteile, Journal für Landwirtschaft, 1904, S. 20.

als Hydrolyseprodukte von Hemicellulosen erhalten wurden. Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß aus den Hemicellulosen der Samen von *Tropaeolum majus* neben Galaktose Dextrose und Xylose erhalten wurden. Ein neues Beispiel für das Vorkommen von Xylose neben Galaktose bilden nun die Hemicellulosen der Samenschalen von *Pinus Cembra*.

Die in der Literatur sich findende Angabe, daß neben Galaktose stets Arabinose vorkommt, wie Zanotti¹⁾ es in seinen Untersuchungen über die in den Nußschalen sich vorfindenden Zuckerarten angedeutet hat, ist also nicht zutreffend.

C. Samenschalen von *Lupinus angustifolius* L.

Die Samenschalen von *Lupinus angustifolius* (ca. 1 kg) wurden getrocknet, auf einer Mühle gemahlen, im Perkolator durch Äther von dem größten Teil des Fettes befreit und sodann mit Hilfe der Dreefsschen Reibe in ein feines Pulver verwandelt. Letzteres wurde nun zur Entfernung von Protein-stoffen mit 0,1%iger Natronlauge in der Kälte behandelt. Nachdem der beim Extrahieren des Pulvers mit dieser Lauge verbliebene Rückstand durch Waschen mit Wasser vom Alkali befreit worden war, wurde er mit 5%iger Schwefelsäure 4 Stunden lang im Glaskolben am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten brachte ich die Masse aufs Filter, wusch den Filterrückstand mit Wasser aus, setzte dem Filtrat soviel Schwefelsäure zu, daß der Gehalt daran wieder auf 5% stieg, und erhitze die Flüssigkeit nun noch 4 Stunden lang am Rückflußkühler. Dann entfernte ich die Schwefelsäure durch Zusatz von Baryumhydroxyd und dunstete die vom Baryumsulfat abfiltrierte Lösung zum Sirup ein. Diesen Sirup behandelte ich mehrmals mit kochendem 95%igen Alkohol, wobei ein Teil sich auflöste (Lösung A).

Der dabei verbliebene Rückstand wurde noch mit 80%igem Alkohol erhitzt, die dabei entstandene Lösung bezeichne ich als Lösung B. Die Lösung A lieferte bei sehr langsamem Verdunsten über konzentrierter Schwefelsäure Krystalle, daneben

¹⁾ Ricerche eseguite nel laboratorio di Chimica agraria della regia Scuola d'Agricoltura di Milano, Vol. II.

aber einen Sirup. Die Krystalle wurden herausgenommen und zwischen Fließpapier abgepreßt. Sie gaben beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure eine sehr schöne kirschrote Färbung, woraus zu schließen ist, daß eine Pentose vorlag. Um festzustellen, ob Arabinose oder Xylose vorlag, wurde eine wässrige Lösung des Zuckers im Soleil-Ventzkeschen Apparat untersucht. Das Resultat war folgendes:

Eine wässrige Lösung, die in 20 ccm 1 g wasserfreie Substanz enthielt, drehte nach 24stündigem Stehen im 200 mm-Rohr im Mittel mehrerer Beobachtungen bei 18° C. + 30°, daraus berechnet sich

$$[\alpha]_D = + 103,5^\circ.$$

Der Zucker wurde nun noch einmal umkrystallisiert, und zwar in der Weise, daß er in wenig Wasser gelöst, die Lösung sodann mit absolutem Alkohol vermischt wurde, worauf sich bald Krystallkrusten ausschieden. Die Untersuchung der letzteren im Polarisationsapparat lieferte folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, die 1 g Zucker in 20 ccm Flüssigkeit enthielt, drehte nach 24 Stunden bei 19° C. im 200 mm-Rohr 30,2° nach rechts, demnach ist

$$[\alpha]_D = + 104,2^\circ.$$

Wie bekannt, ist das spezifische Drehungsvermögen für Arabinose

$$[\alpha]_D = + 104-105^\circ.$$

Die Krystalle der Arabinose wurden in 75%igem Alkohol aufgelöst, der entstandenen Lösung wurde nach der Vorschrift von O. Ruff und G. Ollendorf¹⁾ eine weingeistige Lösung von Benzylphenylhydrazin zugesetzt. Bald schied sich in fast weißen Krystallen ein Hydrazon aus. Dasselbe wurde aus kochendem absoluten Alkohol umkrystallisiert. Es schmolz bei 172—174° C. Die oben genannten Autoren geben 174° als Schmelzpunkt des Benzylphenylhydrazons der Arabinose an. Ich zerlegte dieses Produkt nun durch Behandlung mit Formaldehyd, nach der von Ruff und Ollendorf²⁾ gegebenen Vorschrift.

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

Das Hydrazon des Formaldehyds wurde durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Äther entfernt. Die Zuckerlösung wurde zur Entfernung des Formaldehyds mit Wasser wiederholt eingedunstet, sodann mit Tierkohle entfärbt, hierauf im Wasserbad konzentriert und mit absolutem Alkohol versetzt. Aus dieser weingeistigen Lösung schied sich in völlig farblosen Krystallen eine Zuckerart aus, welche die Eigenschaften der Arabinose zeigte.

Lösung B. Der durch Verdunsten dieser Lösung erhaltene Sirup lieferte nach mehrmonatlichem Stehen, unter wiederholtem Zusatz von absolutem Alkohol, nach und nach Krystalle. Dieselben wurden, um sie von der Mutterlauge zu befreien, auf eine Tonplatte gebracht, dann dreimal aus verdünntem Alkohol (80%) umkrystallisiert. Das so erhaltene Produkt wurde auf sein spezifisches Drehungsvermögen untersucht. Die Untersuchung im Polarisationsapparat gab folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, die in 20 ccm Flüssigkeit 2 g wasserfreie Substanz enthielt, drehte im 100 mm-Rohr bei 19° C. nach 24 Stunden $+ 23,4^\circ$, demnach ist

$$[\alpha]_D = + 80,7^\circ.$$

Die Zahl stimmt mit dem spezifischen Drehungsvermögen der Galaktose ziemlich gut überein: daß der von mir dargestellte Zucker Galaktose war, wurde außerdem noch durch die Darstellung von Schleimsäure bewiesen.

2,19 g Zucker, oxydiert nach der Vorschrift von Tollens mit ca. 28 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,15, gaben 1,65 g = 75,34% Schleimsäure, während reine Galaktose 75—78% Schleimsäure gibt. Die Schleimsäure schmolz bei 214°.

Ich konnte somit nachweisen, daß der aus den Samenschalen von *Lupinus angustifolius* dargestellte Rückstand beim Kochen mit 5%iger Schwefelsäure Arabinose und Galaktose lieferte.

D. Samenschalen von *Lupinus albus*.

Diese Samenschalen behandelte ich ganz ebenso wie diejenigen von *Lupinus angustifolius*. Die dabei erhaltene Zuckerlösung wurde zum Sirup eingedunstet, letzterer sodann mehrmals mit siedendem Weingeist behandelt. Der beim Eindunsten

des alkoholischen Extrakts verbliebene Sirup lieferte, nachdem er viele Monate gestanden hatte, Krystallkrusten, während eine starke dickflüssige Mutterlauge übrig blieb. Letztere wurde abgegossen: die Krystallkrusten brachte ich zur Entfernung der noch anhängenden Mutterlauge auf eine Tonplatte. Das in dieser Weise gewonnene Produkt bestand, nachdem es aus Weingeist umkrystallisiert worden war, aus reiner Arabinose. Die Krystalle gaben mit Phloroglucin und Salzsäure sehr schön die Pentosereaktion. Die Untersuchung im Soleil-Ventzkeschen Polarisationsapparat gab folgende Resultate:

Eine wässrige Lösung, die in 15 ccm 1 g wasserfreie Substanz enthielt, drehte im 200 mm-Rohr nach 24stündigem Stehen bei 22° C. 40,1° nach rechts. Demnach ist

$$[\alpha]_D = + 104,5^\circ.$$

Für reine Arabinose ist bekanntlich

$$[\alpha]_D = + 104-105^\circ$$

Das Produkt, auf welches diese Angaben sich beziehen, bestand aus kleinen glänzenden Prismen, die im Aussehen mit reiner krystallisierter Arabinose übereinstimmten.

Die von den oben erwähnten Krystallkrusten abgegossene Mutterlauge lieferte bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.15 eine reichliche Quantität von Schleimsäure. Letztere schmolz bei 212—213°. Es ist somit anzunehmen, daß in dieser Mutterlauge Galaktose enthalten war.

Aus den im vorigen mitgeteilten Versuchsergebnissen ist zu schließen, daß die in den Samenschalen von *Lupinus albus* enthaltenen Hemicellulosen die gleichen Produkte lieferten wie die Hemicellulosen der Samenschalen von *Lupinus angustifolius*, nämlich Arabinose und Galaktose.

Zusammenfassung der Resultate.

Die in den Samen von *Ruscus aculeatus* enthaltenen Hemicellulosen lieferten bei der Hydrolyse Mannose und Arabinose, letztere jedoch in nicht bedeutender Quantität: sie schlossen also ein Mannan und ein Araban ein. Daß diese Hemicellu-

losen bei der Keimung der Ruscussamen aufgelöst werden und daß sie demnach als Reservestoff dienen, geht aus den von mir erwähnten Beobachtungen H. C. Schellenbergs hervor.

Die in den von mir untersuchten Samenschalen enthaltenen Hemicellulosen lieferten bei der Hydrolyse sämtlich Galaktose. Letztere wurde jedoch in zwei Fällen nur durch Darstellung ihres Oxydationsproduktes, der Schleimsäure, nachgewiesen. Neben Galaktose erhielt ich aus den Samenschalen von *Lupinus angustifolius* und *Lupinus albus* Arabinose, aus denjenigen von *Pinus Cembra* Xylose.

Über das Vorkommen von Hemicellulosen in den Samenschalen sind in unserem Laboratorium früher schon einige Beobachtungen gemacht worden. Wie oben schon erwähnt wurde, lieferten die Samenschalen der gelben Lupine beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Galaktose,¹⁾ diejenigen der Sonnenblume²⁾ Xylose. In der vereinigten Samen- und Fruchtschale des Weizen- und Roggenkorns fanden E. Schulze und E. Steiger³⁾ eine reichliche Quantität von Pentosanen; letztere lieferten bei der Hydrolyse Arabinose und ein wenig Xylose. Diesen Beobachtungen reihen sich die jetzt von mir gemachten Befunde an.

Man kann nicht annehmen, daß die in den Samenschalen enthaltenen Hemicellulosen als Reservestoffe dienen; denn es ist nicht bekannt, daß während des Keimungsvorganges Bestandteile der Samenschale sich an der Ernährung der Keimpflanzen beteiligen. Die Pflanzen benutzen also beim Aufbau der Samenschalen die Hemicellulosen, ohne daß letztere später noch Verwendung finden. Man kann somit in diesem Falle die Hemicellulosen nicht als »Reservecellulose« bezeichnen.

¹⁾ Landw. Versuchsstationen. Bd. XXXIX. S. 269. Die Galaktose wurde in diesem Falle nur durch Darstellung von Schleimsäure nachgewiesen.

²⁾ S. Frankfurt, Über die Zusammensetzung der Samen und der Keimpflanzen der Sonnenblume (*Helianthus annuus*), Landw. Versuchsstationen, Bd. XLIII. S. 161.

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XIV. S. 227.