

Über die in den Samenschalen von Cucurbita Pepo enthaltenen Hemicellulosen.

Von
N. Castoro.

(Aus dem agritektur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)

(Der Redaktion zugegangen am 18. Juli 1907.)

In einer Abhandlung, die vor kurzem in dieser Zeitschrift¹⁾ zur Publikation gelangte, habe ich die Resultate mitgeteilt, die ich bei Untersuchung der Samen von *Ruscus aculeatus*, sowie der Samenschalen von *Pinus Cembra*, *Lupinus angustifolius* und *Lupinus albus* erhielt. Gleichzeitig mit letzteren Objekten wurden auch die Samenschalen von *Cucurbita Pepo* in Untersuchung genommen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse konnte ich aber in jener Abhandlung noch nicht mitteilen, weil der bei Verarbeitung der zuletzt genannten Samenschalen gewonnene zuckerhaltige Sirup erst nach monatelangem Stehen zu krystallisieren begann. Nachdem die Untersuchung der Krystalle ausgeführt ist, teile ich nun über die an diesen Samenschalen gemachten Beobachtungen folgendes mit.

Die fein zerriebenen Samenschalen wurden zur Entfernung von Proteinstoffen zunächst mit kalter 0,1%iger Natronlauge extrahiert, der Extrakt durch Abhebern entfernt. Den dabei ungelöst gebliebenen Teil der Schalen kochte ich dann, nachdem er zuvor mit Wasser ausgewaschen worden war, einige Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure; bei Ausführung dieser Operation, sowie bei Behandlung der dabei entstandenen Zuckerlösung verfuhr ich ganz ebenso, wie es in der zitierten Abhandlung in den Versuchen mit den Samenschalen der Lupinen geschah. Die mit Hilfe von Baryt von der Schwefelsäure befreite Zuckerlösung wurde sodann eingedunstet, der Verdampfungsrückstand zuerst mit 95%igem, dann mit stärker verdünntem Alkohol ausgekocht. So erhielt ich zwei zuckerhaltige Lösungen (A und B). Keine dieser Lösungen lieferte beim langsamen Verdunsten direkt Krystalle; aus den beim

¹⁾ Bd. XLIX, S. 96—107.

Verdunsteten entstandenen sirupösen Flüssigkeiten schieden sich aber nach Verlauf von einigen Monaten Krystallkrusten in ansehnlicher Quantität aus. Diese Krystallkrusten wurden nach dem Abgießen des Sirups unter Zusatz von Alkohol verrieben, der Brei sodann auf Tonplatten gebracht. Nachdem die Mutterlauge aufgesogen worden war, blieb der Zucker als eine nur wenig gefärbte krystallinische Masse zurück. Er wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, und zwar in der Weise, daß man ihn in wenig heißem Wasser löste und die Lösung mit einem Überschuß von Weingeist vermischte; beim Verdunsten über konzentrierter Schwefelsäure unter einer Glasglocke lieferte diese Flüssigkeit bald Krystalle. Letztere wurden noch einmal in der gleichen Weise umkrystallisiert, dann im Soleil-Ventzkeschen Polarisationsapparat untersucht (bei dieser Untersuchung wurden die aus den zuckerhaltigen Lösungen A und B gewonnenen Krystalle getrennt gehalten). Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

A.

Eine wässrige Lösung, die in 20 ccm 2,0 g wasserfreie Substanz enthielt, drehte bei einer Temperatur von $17,5^{\circ}$ C. im 200 mm-Rohr $11,8^{\circ}$ nach rechts; demnach ist

$$[\alpha]_D = + 20,3^{\circ}. ^1)$$

B.

Eine wässrige Lösung, die in 20 ccm 2,0 g wasserfreie Substanz enthielt, drehte bei $17,0^{\circ}$ C. im 200 mm-Rohr $11,9^{\circ}$ nach rechts; demnach ist $[\alpha]_D = + 20,5^{\circ}$.

Das Präparat A wurde nun noch einmal aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert, dann wieder im Polarisationsapparat untersucht, wobei folgendes Resultat erhalten wurde:

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,9765 g Substanz enthielt, drehte bei 17° C. im 200 mm-Rohr $11,15^{\circ}$ nach rechts; demnach ist $[\alpha]_D = + 19,6^{\circ}$.

Das Drehungsvermögen dieses Zuckers stimmt mit dem-

¹⁾ Die Grade (Skalenteile) unseres Apparates sind mit 0,344 zu multiplizieren, um sie in Grade der Kreisteilung umzuwandeln.

jenigen der Xylose überein. Bekanntlich hat man für Xylosepräparate in der Regel $[\alpha]_D = \text{ca. } + 20^\circ$ gefunden. Für völlig reine Xylose ist allerdings nach den darüber gemachten Angaben $[\alpha]_D$ noch etwas niedriger, nämlich $= + 18\text{--}19^\circ$. Es scheint, daß es schwierig ist, die Xylose von der neben ihr in der Regel sich findenden Arabinose durch Umkrystallisieren vollständig zu befreien und daß man daher in der Regel ein etwas über $+ 19^\circ$ liegendes Drehungsvermögen findet.

Eine Bestätigung der Annahme, daß Xylose vorlag, lieferte die Untersuchung des in bekannter Weise dargestellten Osazons. Dasselbe schmolz, nachdem es aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert worden war, bei $161\text{--}162^\circ$. Nach Tollens schmilzt reines Xyloseosazon bei 161° . Für den Schmelzpunkt dieses Osazons finden sich allerdings in der Literatur auch etwas niedrigere Angaben.

Auch im Aussehen stimmte der Zucker, auf den die vorstehenden Angaben sich beziehen, mit Xylose überein. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure und Phloroglucin gaben die Krystalle sehr schön die Pentosereaktion (Kirschrotfärbung der Flüssigkeit).

Aus den im vorigen gemachten Angaben ist zu schließen, daß die Samenschalen von Cucurbita Pepo ein Xylan einschließen. Ohne Zweifel fand sich dasselbe in recht ansehnlicher Menge vor, denn die Ausbeute an Xylose war eine recht bedeutende.

Die Mutterlauge, welche von den durch die beschriebenen Versuche als identisch mit Xylose erkannten Krystallkrusten abgegossen worden war, lieferte bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Schleimsäure. Letztere wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und durch Zusatz von Salpetersäure aus der Lösung wieder ausgefällt. Ihr Schmelzpunkt lag nun bei 213° . Daraus ist zu schließen, daß die Samenschalen von Cucurbita Pepo neben einem Xylan auch ein Galaktan enthielten. Es scheint jedoch, daß die Quantität des letzteren geringer war, als diejenige des Xylans.

Ich lasse nun noch einige Angaben über die bei der mikroskopischen Untersuchung der Samenschalen erhaltenen Re-

sultate folgen, die ich der Gefälligkeit des Herrn Professor H. C. Schellenberg verdanke.

«Die Samenschale von *Cucurbita Pepo* L. ist gleichzeitig und unabhängig von einander von Fickel¹⁾ und v. Höhnel²⁾ untersucht worden. Sie stellt nach beiden Autoren ein kompliziertes Gebilde dar, das aus der inneren Epidermis der Fruchtblätter, den Integumenten, dem Perisperm und dem Endosperm des Fruchtknotens hervorgegangen ist. Die einzelnen Schichten zeigen ein sehr verschiedenes Verhalten ihrer Membranen. Das zu äußerst liegende leicht ablösbare dünne Häutchen besteht in der Hauptsache aus einer Cellulose, die in Wasser leicht und stark quillt und beim Kochen mit verdünnten Säuren (3%iger Schwefelsäure) gelöst wird. Nur die dünne Cuticula und die Cuticularschicht, wie sie v. Höhnel bezeichnet, bleiben ungelöst zurück. Dieses äußere Samenhäutchen war bei den meisten Samen abgelöst oder leicht ablösbar und kann nur einen kleinen Teil der aufgefundenen Hemicellulosen geliefert haben.

Die äußerste Schicht der eigentlichen Samenschale besteht aus langgestreckten, säulenförmigen, stark verdickten Zellen, die nur selten einzelne kleine Stärkekörnchen enthalten. Ihr Verhalten gegenüber Chlorzinkjod beschreibt v. Höhnel Seite 313 folgendermaßen: «Die Außenwandung ist sehr verdickt und zeigt merkwürdigerweise keine Cuticula; sie besteht, sowie überhaupt das ganze äußere Drittel bis Fünftel der Zellen aus reiner Cellulose; weiter nach innen beginnen sich die Seitenwände mit Chlorzinkjod schmutzig blau zu färben, während die innersten Partien ganz braun gefärbt werden. Die Außenwand zeigt sich eigentümlich differenziert, indem die äußere Partie weniger stark lichtbrechend ist als die innere, die sich auch mit Chlorzinkjod dunkler blau färbt.»

Noch besser als mit Chlorzinkjod treten die Differenzen

¹⁾ Fickel, Über die Anatomie und Entwicklung der Samenschalen der Cucurbitaceen. Botanische Zeitung 1876, S. 738 u. f.

²⁾ v. Höhnel, Morphologische Untersuchungen über die Samenschalen der Cucurbitaceen und einiger verwandter Familien. Sitzungsberichte d. Wiener Akademie, Bd. LXXIII, 1. Abt., 1876, S. 297 u. f.

durch Auskochen der Schnitte mit verdünnter Schwefelsäure hervor. Die inneren Schichten, von denen v. Höhnel angibt, daß sie sich mit Chlorzinkjod braun färben und stark lichtbrechend sind, werden fast ganz gelöst. Die äußere Partie, die weniger lichtbrechend ist und mit Chlorzinkjod schwach blau wird, quillt etwas auf und zeigt zugleich eine Substanzverminderung durch teilweise Lösung, die ich auf $\frac{1}{3}$ bis zur Hälfte schätze. Die Hauptmasse der von den Samenschalen des Kürbis erhaltenen Hemicellulosen dürfte aus dieser Zellschicht stammen, die als Quellungsschicht für den Samen funktioniert.

Die nach innen folgenden Zellschichten zeigen alle verholzte Membranen bis auf die zarten Reste, die aus dem zusammengedrückten Perisperm und Endosperm hervorgegangen sind. Es sind das die Schichten III—VI in der Terminologie v. Höhnels.¹⁾ Unter diesen ist die Hartschicht die bemerkenswerteste. Ihre Zellen zeigen auf dem Querschnitt steinzellartige Verdickung der Membran. Obwohl sie verholzt ist, zeigt sich nach längerer Einwirkung von Chlorzinkjod ein schwach violetter Farbenton. Nach dem Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure bemerkt man, daß auch in diesen Membranen ein geringer Substanzverlust eingetreten ist; etwa $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{5}$ dürfte von der Membransubstanz gelöst worden sein.

Die zarten unverholzten Reste des Perisperms und Endosperms bilden das innerste Häutchen der Samenschale. Ihre Membranen sind dünn und geben mit Chlorzinkjod eine schwachblaue Färbung. Sie bestehen etwa zur Hälfte aus Hemicellulosen, die bei dem Auskochen mit verdünnter Säure gelöst werden.

Wenn aus den Samenschalen des Kürbis große Mengen Hemicellulose gewonnen werden können, so dürften sie unter Berücksichtigung der Mengen etwa zu 80% aus der Quellschicht der Samenschale stammen, etwa zu 5—10% aus der Hartschicht und ebensoviel aus den Resten des Perisperms und Endosperms und nur einige wenige Prozente (2—3) aus dem äußeren Samenhäutchen.»

¹⁾ Eine gute Abbildung der Verhältnisse gibt Fig. 10, Taf. II in der zitierten Abhandlung v. Höhnels.