

Über das Vorkommen von Hemicellulosen in den Samenhülsen von *Pisum sativum* und von *Phaseolus vulgaris*.

Von

E. Schulze und U. Pfenninger.

(Aus dem agriculturchemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)

(Der Redaktion zugegangen am 28. Juli 1910.)

Den Gegenstand der in unserem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über Hemicellulosen haben bisher vorzugsweise die in den Pflanzensamen enthaltenen Stoffe dieser Art gebildet.¹⁾ Sie treten hier sowohl in den Kotyledonen und im Endosperm, wie in den Schalen auf. Die an letzterem Orte sich vorfindenden Hemicellulosen beteiligen sich, soviel bekannt ist, nicht an der Ernährung der Keimpflanzen. Dagegen gehen die in den Kotyledonen und im Endosperm enthaltenen Stoffe dieser Art während der Keimung in lösliche Produkte über und werden dann den im Wachstum begriffenen Teilen der Pflänzchen zugeführt; sie dienen somit als Reservematerial. Nur in wenigen Fällen haben für jene Untersuchungen andere Pflanzenteile als Objekte gedient. So untersuchten z. B. E. Schulze und N. Castoro²⁾ die im untersten Internodium des Stengels von *Molinia coerulea* (Besenried) sich vorfindenden Hemicellulosen. Dieser Teil des Stengels dient nach den Beobachtungen H. C. Schellenbergs³⁾ während der Winterruhe als Speicherorgan. Die darin enthaltenen Hemicellulosen liefern nach den Versuchen E. Schulzes und N. Castoros bei der Hydrolyse Traubenzucker und Xylose, wahrscheinlich auch Fruktose, während aus den im Endosperm und in den

¹⁾ Eine Zusammenstellung der dabei erhaltenen Resultate ist in der Abhandlung von E. Schulze und Ch. Godet «Untersuchungen über die in den Pflanzensamen enthaltenen Kohlenhydrate», Diese Zeitschrift, Bd. LXI, S. 279—351, zu finden.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXIV, S. 318.

³⁾ Ber. der Schweizerischen botanischen Gesellschaft, Heft 7, 1897.

Kotyledonen der Samen sich vorfindenden Stoffe gleicher Art bei gleicher Behandlung vorzugsweise Galaktose, Mannose und Arabinose entstehen.

Zu den an Hemicellulosen reichen Pflanzenteilen gehören auch die Samenhülsen der Erbse (*Pisum sativum* L.) und der Gartenbohne (*Phaseolus vulgaris* L.). Seitdem man weiß, daß bei den Leguminosen die Samenhülsen während des Reifens der Samen als Reservestoffbehälter dienen, war es von Interesse, auch ihre stickstofffreien Bestandteile näher zu untersuchen. Es zeigte sich, daß unter diesen Bestandteilen auch Hemicellulosen sich vorfinden. Die in dieser Hinsicht bei Untersuchung der Samenhülsen jener beiden Leguminosen erhaltenen Resultate teilen wir im folgenden mit.

Die Samenhülsen von *Pisum sativum* wurden teils unreif, teils nach dem Ausreifen von uns untersucht. Die unreifen Hülsen waren im Monat Juli von den Pflanzen abgetrennt worden (in einem Entwicklungsstadium, in welchem die Samen ein rasches Wachstum zeigten), die reifen Hülsen erst Ende August. Die unreifen Hülsen wurden teils in frischem Zustande, teils erst nach dem Trocknen (bei 60—70°) für die Untersuchung verwendet. Von der in ihnen sich vorfindenden Stickstoffmenge gehörte die Hälfte nichtproteinartigen Verbindungen an; neben einer ansehnlichen Quantität von Asparagin wurden kleine Mengen von Arginin, Histidin, Tryptophan, Monoaminofettsäuren, Cholin und Trigonellin darin nachgewiesen.¹⁾ Was die stickstofffreien Bestandteile betrifft, so haben E. Schulze und S. Frankfurt²⁾ schon vor einer Reihe von Jahren aus solchen Hülsen Rohrzucker dargestellt. Daß daneben Glukose vorhanden war, ist wahrscheinlich; ein wässriger, durch Versetzen mit Bleiessig gereinigter Extrakt reduzierte beim Erhitzen die Fehlingsche Lösung. Dagegen konnte das Vorhandensein eines in Wasser löslichen, bei der Oxidation Schleimsäure liefernden Kohlenhydrats nicht nachgewiesen werden. Stärkemehl war vorhanden, wie unter dem

¹⁾ Wir verweisen auf die Abhandlung von E. Schulze u. E. Winterstein, Diese Zeitschrift, Bd. LXV, S. 431.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XX, S. 511.

Mikroskop sich leicht erkennen ließ. Aus einer quantitativen Bestimmung, die unter Befolgung einer in der Literatur ¹⁾ sich findenden Vorschrift ausgeführt wurde, ergab sich, daß die Trockensubstanz der Hülsen 8,1% Stärkemehl enthielt (wegen kleiner Versuchsfehler, die der Bestimmung anhafteten, kann diese Zahl nicht für völlig genau erklärt werden). Neben diesen Kohlenhydraten fanden sich nun auch Hemicellulosen in den Hülsen vor, wie unter dem Mikroskop nachgewiesen werden konnte (cf. die darüber weiter unten gemachten Angaben). Um über die Quantität dieser Zellwandbestandteile Aufschluß zu erhalten, verfahren wir in folgender Weise: Ein abgewogenes Quantum der getrockneten sehr fein zerriebenen Hülsen wurde mit kalter 0,25%iger Natronlauge unter häufigem Umrühren 24 Stunden lang behandelt und sodann mit Wasser, hierauf mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Das Gewicht des bei Einwirkung dieser Lösungsmittel verbliebenen Rückstandes betrug nach dem Trocknen 47,7% vom Trockengewicht der Samenhülsen. In diesem Rückstande bestimmten wir den Gehalt an Proteinen, an Rohfaser und an Asche. Nach Abrechnung der Summe dieser drei Bestandteile blieb ein Rest, dessen Quantität 26,5% vom Trockengewicht der Samenhülsen ausmachte. Unter der, für sehr wahrscheinlich zu erklärenden Voraussetzung, daß dieser Rest nur aus Stärkemehl und Hemicellulosen bestand, bleiben nach Abrechnung des Stärkemehls, dessen Menge zu 8,1% gefunden wurde, die Hemicellulosen im Betrage von 18,4% übrig. Auf Genauigkeit kann diese Zahl wegen der dem Bestimmungsverfahren anhaftenden Mängel keinen Anspruch machen; auch ist darauf aufmerksam zu machen, daß die «Rohfaser» vielleicht eine kleine Menge von Hemicellulosen einschloß. Jedenfalls aber darf man aus den von uns mitgeteilten Versuchsergebnissen den Schluß ableiten, daß fast $\frac{1}{5}$ vom Trockengewicht der Samenhülsen aus Hemicellulosen bestand.

Es war nun festzustellen, welche Zuckerarten bei der Hydrolyse dieser Hemicellulosen entstanden. Zu diesem Zwecke

¹⁾ J. König, Untersuchung der landwirtschaftlich und gewerblich wichtigen Stoffe, 2. Aufl., S. 222.

erhitzten wir ein größeres Quantum des in oben beschriebener Weise erhaltenen Stärkemehl- und hemicellulosehaltigen Rückstands einige Stunden lang mit 3%iger Schwefelsäure. Die durch Filtration vom Rückstande getrennte Flüssigkeit wurde zur Vervollständigung der Zuckerbildung noch einige Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, dann mit Phosphorwolframsäure versetzt, um die darin enthaltenen Stickstoffverbindungen so weit als möglich auszufällen. Das Filtrat von dem durch dieses Reagens hervorgebrachten Niederschlage wurde zur Entfernung der Schwefelsäure und der Phosphorwolframsäure mit Baryumhydroxyd bis zum Eintreten alkalischer Reaktion versetzt; nachdem zur Entfernung des überschüssigen Baryumhydroxyds Kohlensäure eingeleitet worden war, wurde filtriert, das Filtrat in gelinder Wärme zum Sirup eingedunstet. Den letzteren behandelten wir mit kochendem 95%igem Weingeist, trennten die dabei entstandene Lösung von dem ziemlich dunkel gefärbten Rückstande, dunsteten sie wieder ein und zerlegten den sirupösen Verdampfungsrückstand durch geeignete Behandlung mit Weingeist in einen in diesem Lösungsmittel leichter löslichen und einen darin schwerer löslichen Teil. Die weingeistigen Lösungen beider Teile ließen wir unter einer Glasglocke über konzentrierter Schwefelsäure langsam verdunsten (unter Bedingungen, wie sie nach den von uns gemachten Erfahrungen günstig für das Auskrystallisieren der Zuckerarten sind). Keine der beiden Lösungen lieferte aber Krystalle. Dies brachte uns auf die Vermutung, daß hier entweder Mannose oder Fruktose sich vorfinde — zwei Zuckerarten, die unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen nur schwierig oder auch gar nicht zum Krystallisieren zu bringen sind. Die in bekannter Weise ausgeführte Prüfung auf Mannose fiel negativ aus; ein positives Resultat erhielten wir dagegen bei der Prüfung auf Fruktose. Als wir eine Probe des Zuckersirups in wässriger Lösung mit dem Pieraertsschen Reagens¹⁾ ver-

¹⁾ Wir verweisen auf die Angaben, die über diese Reaktion sowie über andere Reaktionen der Fruktose in dem von B. Tollens bearbeiteten Abschnitt von E. Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden (Bd. II, S. 112) sich finden.

mischten und dann stehen ließen, trat binnen 12 Stunden starke Reduktion ein. Auch gab der Zuckersirup stark die Seliwanoffsche Reaktion; ferner färbte sich seine wässrige Lösung nach Zusatz von Ammonmolybdat zuerst grün, dann blau. Aus diesen Reaktionen darf man wohl auf das Vorhandensein von Fruktose schließen. Bei der Oxydation durch Salpetersäure lieferte der Zuckersirup Schleimsäure, woraus man schließen darf, daß er Galaktose einschloß. Endlich konnte das Vorhandensein von Arabinose nachgewiesen werden; behandelt nach der von Ruff und Ollendorf¹⁾ gegebenen Vorschrift lieferte der Zuckersirup ein Benzylphenylhydrazon, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol im Aussehen (auch unter dem Mikroskop) mit einem aus Arabinose dargestellten Präparat des gleichen Hydrazons übereinstimmte und gleichzeitig mit letzterem bei 171–172° schmolz. Bei der Zerlegung mittels Formaldehyd lieferte dieses Hydrazon einen Zucker, der mit Phloroglucin und Salzsäure die Reaktion der Pentosen gab. Der Versuch, aus der von diesem Hydrazon abfiltrierten weingeistigen Lösung das Benzylphenylhydrazon der Xylose zu gewinnen, gab ein negatives Resultat.

Die im vorigen gemachten Mitteilungen führen zu der Schlußfolgerung, daß der in der beschriebenen Weise erhaltene Zuckersirup Fruktose, Galaktose und Arabinose enthält. Wir stellten nun noch einige quantitative Versuche an. 7,0 g des im Wasserbade möglichst stark eingeeengten Sirups wurden unter Befolgung der von Tollens gegebenen Vorschrift mit Salpetersäure oxydiert, die dabei entstandene Schleimsäure nach einigen Tagen abfiltriert und gewogen. Wir erhielten 0,386 g dieser Säure. Nimmt man an, daß die im Zuckersirup enthaltene Galaktose unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen 75% ihres Gewichtes an Schleimsäure gegeben hat, so würden in jenen 7,0 g Zuckersirup 0,515 g oder ca. 7,4% Galaktose enthalten gewesen sein. Ferner bestimmten wir unter Befolgung der von Tollens gegebenen Vorschrift die Furfurolmenge, die der Zuckersirup bei der Destillation mit

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

Salzsäure lieferte. Aus dem Gewicht des Furfurols berechnet sich für den Zuckersirup ein Pentosegehalt von ca. 45% (zu bemerken ist, daß in diesem Quantum ca. 1% Methylpentose enthalten war). Der Zuckersirup war also sehr reich an Pentosen; ob nur Arabinose oder auch noch eine andere Pentose sich vorfand, ließ sich nicht entscheiden.

In der gleichen Weise wie die unreifen untersuchten wir nun auch die ausgereiften Samenhülsen von *Pisum sativum*. Der Hemicellulosegehalt wurde hier = 33,8% des Trockengewichtes der Hülsen gefunden. Selbstverständlich kann auch diese Zahl auf Genauigkeit keinen Anspruch machen. Abgesehen davon, daß der Bestimmungsmethode verschiedene Mängel anhaften, kann auch die Rohfaser, deren Quantität ca. 30% vom Gewicht der trockenen Samenhülsen ausmachte, noch eine kleine Menge von Hemicellulosen eingeschlossen haben. Endlich waren auch die ausgereiften Hülsen nicht völlig frei von Stärkemehl. Doch fand sich letzteres, wie die mikroskopische Untersuchung der Hülsen zeigte, nur in äußerst geringer Menge vor: es schien daher unnötig, diesen Bestandteil quantitativ zu bestimmen. Wenn nun auch die für den Hemicellulosegehalt der Hülsen gefundenen Zahlen nur ungenau sind, so berechtigen sie doch zu der Schlußfolgerung, daß diese Zellwandbestandteile sich dem Prozentgehalte nach in den reifen Hülsen in weit größerer Menge vorfanden, als in den unreifen. Daraus folgt noch nicht, daß in den Hülsen die absolute Hemicellulosenquantität während des Reifens eine Zunahme erfahren hatte. Um festzustellen, ob letzteres der Fall war, verglichen wir die in 100 Stück unreifer und reifer Hülsen enthaltenen Hemicellulosenmengen. Dabei ergab sich, daß 100 Stück unreifer Hülsen 16,8 g, 100 Stück reifer Hülsen dagegen 17,6 g Hemicellulosen enthielten. Aus diesen Zahlen ist zu folgern, daß die Quantität der Hemicellulosen während des Reifens der Hülsen sich um einen geringen Betrag vergrößert hatte.

Ein Teil des aus den reifen Hülsen erhaltenen «hemicellulosehaltigen Rückstands» wurde nun einige Stunden lang mit 3%iger Schwefelsäure gekocht, die dabei erhaltene Lösung

sodann ganz ebenso behandelt, wie die in gleicher Weise aus den unreifen Hülsen erhaltene Flüssigkeit. Der auf diesem Wege gewonnene zuckerhaltige Sirup gab die oben angegebenen Reaktionen der Fruktose; er lieferte ferner bei der Oxydation durch Salpetersäure Schleimsäure, jedoch nicht in großer Quantität. Arabinose konnten wir in diesem Sirup nicht nachweisen. Als wir die bei Behandlung des Sirups mit heißem Alkohol erhaltene Lösung nach dem Erkalten in der von Ruff und Ollendorf (loc. cit.) vorgeschriebenen Weise mit Benzylphenylhydrazin zusammenbrachten, schieden sich zwar nach und nach weiße Krystalle aus, die in kaltem Alkohol schwer löslich waren. Beim Umkrystallisieren dieses Produktes aus Alkohol wurde aber ein Gemenge von etwas größeren prismatischen und kleineren weißen Krystallen erhalten. Die größeren Krystalle wurden so weit wie möglich mechanisch von den kleineren getrennt und sodann aus Alkohol umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt lag nun bei 107–108°, war also sehr viel tiefer, als der Schmelzpunkt des Benzylphenylhydrazons der Arabinose; auch hatten die Krystalle ein ganz anderes Aussehen, wie die Krystalle des eben genannten Hydrazons. Möglich ist, daß die kleineren Krystalle aus diesem Hydrazon bestanden; doch erhielten wir solche in zu geringer Menge, um sie identifizieren zu können.

Die im vorigen beschriebenen Versuche wurden ergänzt durch eine mikroskopische Untersuchung, die der eine von uns (U. P.) unter gefälliger Mitwirkung von Professor H. C. Schellenberg ausführte. Dabei wurde folgendes gefunden: Der obere Teil¹⁾ der unreifen Hülsen besteht auf der Außenseite aus zwei bis drei verholzten Schichten bastfaserähnlicher Zellen. Das Grundgewebe stellt ein großes grobmaschiges Parenchym dar, das bis auf die innere Epidermis unverholzt ist. Die Membranen sind bei den unreifen Hülsen nur an der inneren Epidermis wenig verdickt, die übrigen sind dünn; sie geben mit Chlorzinkjod violettblaue Färbung und bestehen größtenteils aus Hemicellulosen.

¹⁾ Als der obere Teil der Hülse wird derjenige Teil bezeichnet, der dem Stielende entgegengesetzt ist.

Die ausgereiften Hülsen zeigen die Bastfaserschicht besser entwickelt; dieselbe ist scharf gegen das Parenchym abgegrenzt. Das innere Parenchym bis zur inneren Epidermis ist zusammengedrückt und bildet die pergamentartige innere Schicht der Hülsen: sie ist, im Gegensatz zur Bastfaserschicht, unverholzt. Ihre Membranen haben sich während des Ausreifens auf das Vier- bis Sechsfache verdickt. Die Hemicellulosen finden sich hauptsächlich im inneren Parenchym; Stärkemehl ist nur in Spuren vorhanden und zwar im inneren Parenchym.

Es ist nun noch zu erwähnen, daß die unreifen Samenhülsen von *Pisum sativum* zuweilen weit mehr Stärkemehl enthalten, als in den für unsere Untersuchung verwendeten Hülsen solcher Art gefunden wurde. Daß der Stärkemehlgehalt dieser Hülsen starke Schwankungen zeigt, ließ sich schon aus der Untersuchung unter dem Mikroskop, für welche verschiedene Muster verwendet wurden, mit Sicherheit erkennen. In einem Muster, das unter dem Mikroskop viel Stärkemehl zeigte, fanden wir in einer Bestimmung, die nach dem oben angegebenen Verfahren ausgeführt wurde, einen Stärkemehlgehalt von 23,0%. In einem anderen Muster, das nach der mikroskopischen Untersuchung ärmer an Stärkemehl war, fanden wir dagegen nur 4,9% Stärkemehl.

Wir gehen nun zur Mitteilung der Resultate über, die wir bei Untersuchung der Samenhülsen von *Phaseolus vulgaris* erhielten. Diese Hülsen, die bekanntlich als menschliches Nahrungsmittel verwendet werden, sind in unreifem Zustande dick und fleischig, schrumpfen aber während des Ausreifens stark zusammen. Sie dienen als Reservestoffbehälter: sowohl stickstoffhaltige wie stickstofffreie Stoffe gehen aus ihnen in bedeutender Quantität in die reifenden Samen über.¹⁾ Die unreifen Hülsen wurden in zwei Entwicklungsstadien (I und II) untersucht. Die im Stadium I sich befindenden Hülsen waren am 10. August von den Pflanzen abgetrennt worden; sie hatten eine Länge von durchschnittlich 10 cm. Das Durchschnitts-

¹⁾ Wir verweisen auf die Mitteilungen, die darüber von U. Pfenninger in den Berichten der Deutschen botanischen Gesellschaft, Bd. XXVII, S. 227, gemacht worden sind.

gewicht einer Hülse betrug 4,91 g. Die in den Hülsen enthaltenen Samenkörner waren noch sehr klein (das Durchschnittsgewicht eines Kerns betrug 0,03 g). Die dem zweiten Entwicklungsstadium angehörenden Hülsen, geerntet am 2. September, hatten im Durchschnitt eine Länge von 11 cm und ein Gewicht von 7,0 g. (Die in den Hülsen enthaltenen Samenkörner hatten ein Durchschnittsgewicht von 0,29 g.) Die reifen Hülsen wurden am 1. Oktober von den Pflanzen abgetrennt.

Für das Trockengewicht von 100 Stück Hülsen wurden folgende Zahlen gefunden:

| | | | |
|----------------|-----------|------------|---------|
| Unreife Hülsen | { | Stadium I: | 51,2 g |
| | | » II: | 100,1 » |
| Reife » | | | 65,4 » |

Für den Gehalt der Hülsen an Hemicellulosen wurden nach dem auch bei Untersuchung der Samenhülsen von *Pisum sativum* angewendeten Verfahren folgende Zahlen gefunden:

| | | | |
|----------------|-----------|------------|--------|
| Unreife Hülsen | { | Stadium I: | 19,35% |
| | | » II: | 15,65% |
| Reife » | | | 48,65% |

Selbstverständlich ließ sich auch hier die Quantität der Hemicellulosen nur approximativ bestimmen.¹⁾ Die Gründe dafür sind die gleichen, wie bei den Samenhülsen von *Pisum sativum*. Die unreifen Hülsen enthielten Stärkemehl in bedeutender Quantität; bestimmt nach einem in J. Königs Handbuch²⁾ angegebenen Verfahren, betrug der Stärkemehlgehalt der Hülsen im Stadium I 24,63%, im Stadium II 24,95%. Die reifen Hülsen enthielten, wie die Untersuchung unter dem Mikroskop zeigte, nur noch eine äußerst geringe Stärkemehlmenge; eine quantitative Bestimmung wurde in diesem Falle nicht ausgeführt.

¹⁾ Die für die reifen Hülsen angegebene Prozentzahl ist auch insofern mit einem Fehler behaftet, als das Stärkemehl nicht in Abzug gebracht worden ist; doch war der Stärkemehlgehalt dieser reifen Hülsen so gering, daß der diesem Umstande entspringende Fehler nicht von Belang ist.

²⁾ 2. Auflage, S. 222.

Um festzustellen, welche Zuckerarten bei Hydrolyse dieser Hemicellulosen entstanden, verfahren wir in folgender Weise: die getrockneten, sehr fein zerriebenen Hülsen wurden zunächst mit kalter, 0,25%iger Natronlauge extrahiert, dann bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser ausgewaschen. Bei den unreifen Hülsen ließen wir dann zur Entfernung des Stärkemehls eine Behandlung mit Diastaselösung¹⁾ folgen; bei den reifen Hülsen wurde wegen ihres nur höchst geringen Stärkemehlgehalts diese Behandlung weggelassen. Die in dieser Weise erhaltenen hemicellulosehaltigen Rückstände wurden dann einige Stunden lang mit 3%iger Schwefelsäure gekocht, die so gewonnenen zuckerhaltigen Lösungen ebenso behandelt, wie es oben für die in gleicher Weise bei Verarbeitung der Samenhülsen von *Pisum sativum* erhaltenen Lösungen angegeben worden ist.²⁾ Auch in diesem Falle wurden also die mittels Baryumhydroxyd von der Schwefelsäure befreiten Flüssigkeiten eingedunstet, die sirupösen Verdampfungsrückstände wiederholt mit kochendem 95%igem Alkohol behandelt, die dabei erhaltenen Lösungen eingedunstet, die Verdampfungsrückstände wieder in kochendem Alkohol aufgenommen. (Diese zur Reinigung der Lösung dienende Operation wurde später noch ein- oder zweimal wiederholt.) Den ungelöst gebliebenen Teil des Sirups behandelten wir später noch mit etwas verdünnterem kochendem Weingeist, wobei noch ein Teil in Lösung ging.

Die weingeistigen Lösungen lieferten beim langsamen Verdunsten unter einer Glasglocke über konzentrierter Schwefelsäure in allen Fällen Krystalle; diese Krystalle, die aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert wurden, erwiesen sich als Galaktose. Was zunächst die bei Verarbeitung der unreifen Hülsen gewonnenen Präparate betrifft, so ergaben sich bei der näheren Untersuchung derselben folgende Resultate:

¹⁾ Die diastasehaltige Lösung wurde durch Extraktion von Grünmalz mit Glycerin hergestellt.

²⁾ Doch wurde bei den bei Verarbeitung der unreifen Hülsen erhaltenen Zuckerlösungen die Behandlung mit Phosphorwolframsäure weggelassen.

Präparat I.

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 1,0292 g Substanz enthielt, drehte im Soleil-Ventzkeschen Polarisationsapparat im 200 mm-Rohr bei 17° C. 47,5° nach rechts; demnach ist $[\alpha]_D = + 80,1^\circ$.

Das Präparat wurde nun noch einmal aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert, dann wieder im Polarisationsapparat untersucht:

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,9037 g Substanz enthielt, drehte im 200 mm-Rohr bei 17° C. 42,5° nach rechts; demnach ist $[\alpha]_D = + 81,2^\circ$.

Für reine Galaktose ist unter den gleichen Bedingungen $[\alpha]_D = + 81,6^\circ$.¹⁾

Wir bestimmten auch noch die Schleimsäuremenge, die bei der Oxydation des Zuckers durch Salpetersäure entstand (der Versuch wurde nach der von Tollens gegebenen Vorschrift ausgeführt):

1,30 g Substanz lieferten 1,006 g Schleimsäure (der Schmelzpunkt derselben lag bei 213°). Dies entspricht einer Schleimsäureausbeute von 77,4%.

Nach Tollens und Kent²⁾ liefert reine Galaktose bei der Oxydation unter den gleichen Bedingungen 77—78% Schleimsäure.

Das Präparat I war bei Verarbeitung der dem Entwicklungsstadium I angehörenden Hülsen gewonnen worden. Auch bei Verarbeitung der im Stadium II sich befindenden Hülsen wurde ein krystallisierter Zucker erhalten, der im Aussehen mit Präparat I übereinstimmte und ebenso wie letzteres beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure nicht die Reaktion der Pentosen gab. Da seine Quantität nur gering war, so begnügten wir uns, festzustellen, daß der Zuckersirup, aus welchem diese Kristalle gewonnen wurden, bei der Oxydation

¹⁾ Wir verweisen auf die Angaben, die sich in O. E. von Lippmanns Chemie der Zuckerarten finden. Bd. I. S. 703.

²⁾ Man vergleiche die bezügliche Angabe bei Lippmann, Chemie der Zuckerarten, Bd. I, S. 720.

durch Salpetersäure Schleimsäure lieferte. Der Schmelzpunkt dieser Säure lag bei 212°.

Neben Galaktose konnte auch Arabinose nachgewiesen werden. Dazu diente die weingeistige Mutterlauge, die nach dem Auskrystallisieren der Galaktose übrig geblieben war. Diese Mutterlauge wurde eingedunstet, der dabei erhaltene Sirup in verdünntem Weingeist gelöst, die Lösung mit Benzylphenylhydrazin versetzt.¹⁾ Binnen 12 Stunden schieden sich in der Flüssigkeit weiße Krystalle aus, die sich bei längerem Stehen noch vermehrten: sie wurden mehrmals aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Das in dieser Weise gewonnene Produkt zeigte das gleiche Aussehen, wie ein aus krystallisierter Arabinose auf dem gleichen Wege erhaltenes Benzylphenylhydrazon und schmolz gleichzeitig mit letzterem bei 171—172°. Bei der Zerlegung mittels Formaldehyd lieferte dieses Hydrazon einen Zucker, der mit Phloroglucin und Salzsäure die Reaktion der Pentosen gab.

Auch die in den ausgereiften Samenhülsen von *Phaseolus vulgaris* enthaltenen Hemicellulosen lieferten bei der Hydrolyse Galaktose, und zwar ließ diese Zuckerart sich in diesem Falle sehr leicht in Krystallen gewinnen. Als die in oben beschriebener Weise erhaltene Zuckerlösung eingedunstet, der Verdampfungsrückstand mit kochendem 95%igem Alkohol behandelt, die vom Rückstand getrennte Lösung der langsamen Verdunstung überlassen wurde, schieden sich binnen kurzer Zeit Krystalle in reichlicher Menge aus. Sie wurden aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert. Auch der bei Behandlung mit kochendem 95%igem Weingeist ungelöst gebliebene Teil des Zuckersirups lieferte beim Erhitzen mit stärker verdünntem Weingeist noch eine Lösung, die beim Verdunsten Krystalle gab. Das durch Umkrystallisieren gereinigte Produkt erwies sich als Galaktose, wie aus folgenden, mit mehreren Präparaten ausgeführten Versuchen hervorgeht:

¹⁾ Wir befolgten dabei die von Ruff und Ollendorf (loc. cit.) gegebene Vorschrift.

Präparat II.

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,5750 g Substanz enthielt, drehte im 200 mm-Rohr bei 15° C. 27,0° S.-V. nach rechts; demnach ist $[\alpha]_D = + 80,76^\circ$.

Präparat III.

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,508 g Substanz enthielt, drehte im 200 mm-Rohr bei 16° C. 24,0° S.-V. nach rechts; demnach ist $[\alpha]_D = + 81,26^\circ$.

Präparat IV.

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,5328 g Substanz enthielt, drehte im 200 mm-Rohr bei 16° C. 24,8° S.-V. nach rechts; demnach ist $[\alpha]_D = + 80,1^\circ$.

Ferner wurden 0,8064 g der Krystalle nach der von Tollens gegebenen Vorschrift mit Salpetersäure oxydiert. Dabei wurden 0,630 g Schleimsäure erhalten. Die Ausbeute an Schleimsäure betrug also 78,12%.

Präparat V.

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,5450 g Substanz enthielt, drehte im 200 mm-Rohr bei 16° C. 25,6° S.-V. nach rechts, demnach ist $[\alpha]_D = + 80,8^\circ$.

Aus der von den Galaktosekrystallen abgegossenen Mutterlauge konnte nach der von Ruff und Ollendorf (*loc. cit.*) gegebenen Vorschrift Arabinose in Form ihres Benzylphenylhydrazons isoliert werden. Letzteres schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gleichzeitig mit einem Kontrollpräparat und lieferte bei der Zerlegung mit Formaldehyd einen Zucker, der mit Phloroglucin und Salzsäure die Reaktion der Pentosen gab.

Zu erwähnen ist noch, daß in der weingeistigen Zuckerlösung, aus welcher Galaktose und Arabinose isoliert werden konnten, auch Fruktose enthalten zu sein schien; denn diese Lösung gab die oben beschriebenen Reaktionen, die man als charakteristisch für die genannte Zuckerart zu betrachten pflegt. Die Quantität der Fruktose war vermutlich nicht groß. In größter Menge war ohne Zweifel in dem Zuckersirup Galaktose

enthalten. Die reifen Samenhülsen von *Phaseolus vulgaris* enthalten demnach ein Galaktan in sehr bedeutender Menge und können als ein sehr geeignetes Material zur Darstellung von krystallisierter Galaktose angesehen werden.

Auch durch mikroskopische Untersuchungen konnten Hemicellulosen in den Samenhülsen von *Phaseolus vulgaris* nachgewiesen werden. Die bezüglichen Beobachtungen führen wir hier nicht im einzelnen auf, da sie an anderem Orte in einer größeren Abhandlung zusammen mit anderen bei der Untersuchung der Samen und Samenhülsen von *Phaseolus vulgaris* erhaltenen Resultaten mitgeteilt werden sollen.

Wie aus den im vorigen gemachten Angaben sich ersehen läßt, sind die Samenhülsen von *Pisum sativum* und *Phaseolus vulgaris* reich an den in stark verdünnten heißen Mineralsäuren löslichen Zellwandbestandteilen, die man unter dem Namen Hemicellulosen zusammenzufassen pflegt. Es ist nun noch die Frage zu erörtern, ob diese Zellwandbestandteile hier als Reservestoffe dienen. Schon oben ist mitgeteilt worden, daß die Samenhülsen von *Pisum sativum* während des Ausreifens nicht ärmer an Hemicellulosen werden: 100 Stück unreife Hülsen enthielten 16,8 g, 100 Stück reife Hülsen dagegen 17,6 g Hemicellulosen.¹⁾ Für den Hemicellulosegehalt der Hülsen von *Phaseolus vulgaris* leiten sich aus den früher angegebenen Prozentzahlen unter Berücksichtigung des Trockengewichts der Hülsen folgende Zahlen ab:

100 Stück Hülsen enthielten:

| | |
|------------------------|----------------------|
| Im Stadium I | 9,9 g Hemicellulosen |
| » » II | 15,7 » » |
| » » III (reife) | 31,5 » » |

Während des Reifens der Hülsen hatte also die Quantität der Hemicellulosen sich stark vermehrt. Selbstverständlich können obige Zahlen auf Genauigkeit keinen Anspruch machen: doch sind die ihnen anhaftenden Fehler ohne Zweifel nicht so

¹⁾ Das Trockengewicht von 100 Stück Hülsen betrug:

| | |
|-----------------|----------|
| Unreife Hülsen | 91,3 g |
| Reife » | 52,1 » |

groß, daß die Zulässigkeit unserer Schlußfolgerung dadurch irgendwie in Frage gestellt werden könnte. Weder bei *Pisum sativum*, noch bei *Phaseolus vulgaris* konnte demnach durch quantitative Bestimmungen eine Abnahme der Hemicellulosen während des Reifens der Hülsen nachgewiesen werden. Ob man aber daraus schließen darf, daß diese Zellwandbestandteile hier nicht als Reservestoffe, sondern lediglich als Material zum Aufbau der Hülsen dienten, ist doch vielleicht fraglich. Denn es ist denkbar, daß ein Teil der in den unreifen Hülsen enthaltenen Hemicellulosen in lösliche Produkte überging¹⁾ und den reifenden Samenkörnern zugeführt, später aber durch Bildung einer neuen Quantität von Stoffen solcher Art in den Hülsen ersetzt wurde. Für eine solche Annahme könnte vielleicht die Tatsache sprechen, daß wir bei *Pisum sativum* zwar aus den unreifen, nicht aber aus den reifen Hülsen Arabinose gewinnen konnten:²⁾ dem Anschein nach unterlag also das in den Hülsen enthaltene Araban hier dem Verbrauch. Gesetzt aber auch, daß dies richtig ist, so haben doch jedenfalls die Hemicellulosen hier als Reservestoffe eine weit geringere Bedeutung als andere stickstofffreie Bestandteile, z. B. das Stärkemehl. Bei *Phaseolus vulgaris* waren die unreifen Hülsen sehr reich an Stärkemehl, während sich letzteres in den reifen Hülsen nur in höchst geringer Menge vorfand; die Annahme, daß während des Reifens das Stärkemehl in Lösung ging und daß die dabei entstandenen Produkte den in der Entwicklung begriffenen Samenkörnern zugeführt wurden, muß als eine berechnete angesehen werden. Der Stärkemehlgehalt der unreifen Samenhülsen von *Pisum sativum* war zwar geringer, betrug aber doch ca. 8% der Trocken-

¹⁾ Ob ein solcher Vorgang in den reifenden Samenhülsen stattfindet oder nicht, wird sich vielleicht durch eine mikrochemische Untersuchung entscheiden lassen

²⁾ Freilich können wir, wie aus den oben gemachten Angaben zu ersuchen ist, nur behaupten, daß es nicht gelang, unter den bei Hydrolyse der bezüglichen Hemicellulosen entstandenen Produkten Arabinose nachzuweisen. Der Grund dafür kann aber darin gelegen haben, daß hier ein anderes Produkt sich vorfand, dessen Vorhandensein die Isolierung der Arabinose unmöglich machte.

substanz der Hülsen,¹⁾ während in den reifen Hülsen nur noch eine minimale Stärkemehlmenge vorhanden war; auch hier scheint demnach das Stärkemehl für die Ernährung der reifenden Samenkörner verwendet worden zu sein.

Ohne Zweifel dienen die in den Samenhülsen von *Pisum sativum* und *Phaseolus vulgaris* in großer Menge sich vorfindenden Hemicellulosen vorzugsweise als Material zum Aufbau dieser Pflanzenteile.

¹⁾ Daß bei einem anderen Muster der Samenhülsen der Stärke-
mehlgehalt weit höher war (er betrug hier 23,0% der Trockensubstanz),
ist oben angegeben worden.
