

Zur Biochemie der Meeresalgen.

Von

Harald Kylin.

(Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Upsala.)
(Der Redaktion zugegangen am 7. Dezember 1912.)

Seit einigen Jahren habe ich mich mit biochemischen Studien über die Meeresalgen beschäftigt, und da ich gegenwärtig meine biochemischen Untersuchungen unterbrechen muß, veröffentliche ich hiermit die schon gewonnenen Ergebnisse, obgleich die Untersuchung in mehreren Punkten noch nicht beendigt worden ist.

Die Untersuchung ist im medizinisch-chemischen Institut der Universität Upsala ausgeführt worden. Für die Bereitwilligkeit, mit der mir immer ein Arbeitsplatz zur Verfügung gestellt worden ist, gestatte ich mir, dem Präfekten dieses Institutes, Herrn Professor Dr. S. G. Hedin, meinen ergebensten Dank auszusprechen. Herrn Professor Dr. C. Th. Mörner schulde ich auch große Dankbarkeit für all die Hilfe, die er mir hat zuteil werden lassen, sowie für das Interesse, mit dem er meine Untersuchungen stets verfolgt hat.

1. Fukosan.

Das Fukosan ist derjenige Stoff, der in den Fukosanblasen der Fucoideen enthalten ist und von Vanillin-Salzsäure rot gefärbt wird (Kylin, 1912, S. 19).

Mehrere Reaktionen deuten darauf hin, daß das Fukosan ein mit den Gerbstoffen verwandter Stoff ist; es wird aber von Eisenchlorid nicht gefällt und ist demnach kein typischer Gerbstoff. Eine Fukosanlösung wird von Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt.

Unter den Reaktionen, die auf eine Verwandtschaft mit den Gerbstoffen deuten, mögen folgende erwähnt werden:

1. die Fukosanlösung wirkt starkt reduzierend. Sie reduziert Silbernitrat zu metallischem Silber, Ferrisalze zu Ferrosalzen und Cuprisalze zu Cuprosalzen;

2. das Fukosan wird von Bleiacetat gefällt. Aus einer neutralen Lösung wird es aber nicht vollständig ausgefällt, auch wenn Bleiacetat in Überschuß vorhanden ist. Erst bei Zusatz von Bleiessig wird es vollständig ausgefällt:

3. eine saure Fukosanlösung wird von Leimlösung gefällt;

4. die Fukosanlösung hat einen herben, adstringierenden Geschmack von derselben Art wie Gerbstofflösungen.

Bei alkalischer Reaktion, besonders bei ammoniakalischer, oxydiert die Fukosanlösung schnell; bei neutraler Reaktion oxydiert sie bei Zimmertemperatur ziemlich langsam, bei höherer Temperatur dagegen beträchtlich schneller; bei saurer Reaktion wird die Oxydation in hohem Grade verlangsamt, nicht aber vollständig verhindert.

Bei der Oxydation des Fukosans färbt sich die Lösung zuerst gelblich, dann mehr und mehr gelbbraun, braun bis dunkel rotbraun. Das Produkt, das dabei entsteht, ist Phykophän genannt und früher als ein Chromatophorfarbstoff betrachtet worden. Das Phykophän ist aber nichts anders als oxydiertes Fukosan.

Eine neutrale oder saure Fukosanlösung wird von Alkohol nicht gefällt; werden einige Tropfen Kali- oder Natronlauge bis zu alkalischer Reaktion zugesetzt, wird es aber ausgefällt (infolge Verunreinigungen?). Eine neutrale Phykophäinlösung wird von Alkohol, in hinreichend großer Menge zugesetzt, gefällt, jedoch nicht vollständig; eine saure Phykophäinlösung wird von Alkohol nicht gefällt. — Phykophän wird von Bleiacetat vollständig ausgefällt. Durch Zusatz einer geeigneten Menge Bleiacetat kann man demnach das oxydierte Fukosan vollständig ausfällen, und nach dem Abfiltrieren des Niederschlages aus dem Filtrate das unoxydierte durch Bleiessig ausfällen.

Um das Fukosan in etwas reinerer Form zu erhalten, habe ich in folgender Weise verfahren. Etwa 3—6 cm lange, in Wachstum begriffene Thallusspitzen von *Fucus vesicu-*

losus wurden zwei Tage lang in 0,5%iger Essigsäure extrahiert. Das Extrakt wurde mit Natronlauge bis zu annähernd neutraler Reaktion versetzt und dann mit Bleiacetat gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen, dann in Wasser aufgeschlämmt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Schwefelblei und nicht gelöster Niederschlag wurden abfiltriert, und das gelbliche Filtrat wieder mit Bleiacetat gefällt, nachdem Natronlauge bis zu annähernd neutraler Reaktion zugesetzt worden war. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und dann in Schwefelsäure gelöst. Das nach dem Abfiltrieren des Bleisulfates erhaltene Filtrat war ziemlich stark gelbbraun gefärbt. Dieses wurde mit Calciumcarbonat neutralisiert, wobei die Farbe dunkelbraun wurde; das Calciumsulfat wurde abfiltriert, und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zu Trockenheit eingedampft. Der Rückstand stellte ein schokoladebraunes Pulver dar, welches neben Fukosan (wahrscheinlich als Calciumsalz) nicht unbedeutende Mengen Calciumsulfat enthielt.

Mit Wasser behandelt gibt dieses Pulver eine rotbraune Lösung; ein nicht unbedeutender, rotbrauner, in Wasser unlöslicher Rest bleibt aber zurück. In 96%igem Alkohol ist das Pulver unlöslich, löst sich aber nach Zusatz von Salzsäure, nicht aber nach Zusatz von Essigsäure bis zu schwach saurer Reaktion.

Das Pulver enthält neben oxydiertem Fukosan (Phykophän) auch noch immer unoxydiertes. Das Phykophän kann mittels Bleiacetat ausgefällt werden. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages erhält man ein vollkommen farbloses Filtrat, aus welchem das unoxydierte Fukosan mittels Bleiessig ausgefällt werden kann.

Wird die Wasserlösung des oben erwähnten Fukosanpulvers mit Schwefelsäure bis zu 5% versetzt und dann 5 Stunden in siedendem Wasserbade gekocht, entsteht ein rotbrauner Niederschlag. Die Lösung ist noch immer rotbraun und enthält neben Phykophän auch unoxydiertes Fukosan. Um dies nachzuweisen, wird die Lösung mit Calciumcarbonat neutralisiert und dann mit Bleiacetat gefällt. Nach dem Ab-

filtrieren der Niederschläge erhält man ein farbloses Filtrat, welches von Vanillin-Salzsäure rot gefärbt wird und demnach Fukosan enthält. Das Filtrat ist optisch inaktiv und gibt nicht Molischs Reaktion auf Kohlenhydrate. Um die Abwesenheit von Zucker noch besser beweisen zu können, wurde das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und nach dem Abfiltrieren des Niederschlages auf dem Wasserbade verdampft. Die so erhaltene Lösung wurde mit essigsauerm Phenylhydrazin versetzt und dann eine Stunde im Wasserbade gekocht, gar keine Osazonkrystalle wurden aber gebildet. Beim Kochen in verdünnter Schwefelsäure spaltet demnach das Fukosan keinen Zucker ab und gehört folglich nicht den Glukosiden an.

2. Mannit.

Daß Mannit bei den Fucoideen in oft nicht unbedeutenden Mengen vorkommt, ist schon im Jahre 1844 von Stenhouse nachgewiesen worden. Dieser Forscher hat folgende Fucoideen untersucht: *Ascophyllum nodosum*, *Alaria esculenta*, *Fucus serratus*, *Fucus vesiculosus*, *Halidrys siliquosa*, *Laminaria digitata* und *Laminaria saccharina*. Diese Algen habe ich alle, *Alaria esculenta* ausgenommen, zu untersuchen Gelegenheit gehabt und Stenhouses Angaben bestätigen können. Außerdem habe ich das Vorkommen von Mannit bei *Laminaria Cloustoni* und *Pylaiella litoralis* nachgewiesen. — Bei dem Trocknen der *Laminaria*-Arten entsteht, wie bekannt, ein weißer, süß schmeckender Überzug, der oft den ganzen Thallus bekleidet. Dieser Überzug besteht, wie schon von Stenhouse behauptet wurde, größtenteils aus Mannit.

Unter den Florideen ist das Vorkommen von Mannit bei *Rhodymenia palmata* von Stenhouse behauptet worden. Diese Alge zu untersuchen, habe ich nicht Gelegenheit gehabt. Hinsichtlich des Vorkommens von Mannit habe ich unter den Florideen nur *Furcellaria fastigiata* untersucht; bei dieser ließ sich aber Mannit nicht nachweisen.

3. Einfache Zuckerarten.

Fucoideen.

In der Literatur gibt es nur sehr wenige Angaben über das Vorkommen von reduzierenden Zuckerarten bei den Fucoideen, unter denen indessen die von Hansen (1893), Hunger (1902) und Tihomirow (1910) erwähnt werden mögen. Meines Wissens gibt es aber, Tihomirows Angaben ausgenommen, keine, die sich auf solche Untersuchungen gründen, daß das Vorkommen von reduzierenden Zuckerarten bei den Fucoideen wirklich als bewiesen betrachtet werden kann. — Tihomirow behandelte Schnitte von einigen Fucoideen mit essigsauerm Phenylhydrazin nach einer Methode von Senft, und erhielt auf diese Weise in den Zellen einen gelben bis gelbbraunen Niederschlag, der aus Sphärokrystallen von Phenylsazon bestehen sollte und das Vorkommen von einfachen Zuckerarten beweisen würde. Die Versuche von Tihomirow habe ich wiederholt und die erwähnten Sphärokrystalle gesehen. Es gelang mir aber niemals, die gelben Krystallnadeln des Phenylglykosazons bei den Fucoideen zu erhalten, was dagegen in zuckerhaltigen Gewebeteilchen höherer Pflanzen sehr gut gelingt.

Um die einfachen Zuckerarten der Fucoideen näher studieren zu können, habe ich auf folgende Weise gearbeitet. An der Luft getrocknetes, pulverisiertes Material wurde eine Woche lang in 40%igem Alkohol extrahiert (etwa 250 ccm Alkohol auf 100 g Material), dann (mit den Händen) ausgepreßt, wieder eine Woche in Alkohol von derselben Stärke extrahiert und dann wieder ausgepreßt. Die vereinigten Alkoholextrakte wurden mit Bleiacetat gefällt, nach dem Abfiltrieren des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff entbleit und dann wieder filtriert. Das Filtrat wurde vorsichtig mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis die Reaktion nur sehr schwach essigsauer wurde, und dann auf dem Wasserbade bei mäßig hoher Temperatur verdampft. Die so erhaltene Lösung wurde mit Alkohol gefällt, und nach dem Abfiltrieren des Niederschlages wurde das Filtrat auf dem Wasserbade verdampft. Dieses Verfahren wurde noch zweimal wiederholt, und das letzte Mal so viel Alkohol zugesetzt, daß die ganze Mischung etwa 85—90% Alkohol enthielt.

Nachdem die Salze und amorphen Kohlenhydrate, wenigstens größtenteils, durch das wiederholte Fällen mit Alkohol entfernt worden waren, wurde das Filtrat unter Zusetzen von Wasser so lange auf dem Wasserbade verdampft, bis der Alkohol vollkommen weggetrieben worden war. Die Lösung wurde dann schließlich mit Blutkohle entfärbt.

In der auf oben beschriebene Weise erhaltenen Lösung müssen die einfachen Zuckerarten vorhanden sein. Um die Natur dieser Zuckerarten näher bestimmen zu können, wurde die Lösung hinsichtlich ihres optischen Drehungsvermögens und ihres Vermögens, die Fehlingsche Flüssigkeit zu reduzieren, untersucht, und dies sowohl vor wie nach der Invertierung. Vor der Invertierung wurde auch die Seliwanoffsche Probe auf Lävulose ausgeführt; enthielt aber die Lösung mehr als 1% Dextrose, nach der Titrierung mit Fehlings Flüssigkeit berechnet, wurde vor dem Ausführen der Probe so viel Wasser zugesetzt, daß die Lösung höchstens 1% Dextrose, nach dem Reduktionsvermögen berechnet, enthielt. Die Probe wurde nur dann als positiv betrachtet, wenn die Rotfärbung, die nach dem Kochen während 20 Sekunden erhalten wurde, entschieden kräftiger war als die Rotfärbung, die eine 1%ige Dextroslösung unter denselben Bedingungen gibt. Vor der Invertierung wurde auch ein Teil der Lösung mit essigsauerm Phenylhydrazin versetzt und dann drei Viertelstunden in siedendem Wasserbade gekocht. Um die Lösung zu invertieren, wurde sie mit Schwefelsäure bis zu drei Prozent versetzt, und dann eine Stunde in siedendem Wasserbade gekocht. Nach der Invertierung wurde soviel Wasser zugesetzt, daß das Volumen genau dasjenige wurde, welches zur Invertierung abgemessen wurde.

Auf oben beschriebene Weise habe ich vier Fucoideen, *Ascophyllum nodosum*, *Fucus vesiculosus*, *Laminaria digitata* und *L. saccharina*, hinsichtlich des Vorkommens einfacher Zuckerarten untersucht. Die Analysendata mögen auf folgende Weise zusammengestellt werden.

Ascophyllum nodosum.

An der Luft getrocknetes Material 600 g. Nach der Reinigung erhaltene Lösung 125 ccm.

Vor der Invertierung: — $0,65^{\circ}$ in 2 dm-Röhre; als Lävulose berechnet $0,35\%$. Titrierung nach Fehling $0,49\%$ als Lävulose berechnet. Seliwanoffs Probe positiv. Phenylsazonkrystalle.

Nach der Invertierung: — $0,55^{\circ}$ in 2 dm-Rohr; als Lävulose berechnet $0,30\%$. Titrierung nach Fehling $0,56\%$ als Lävulose berechnet.

Fucus vesiculosus.

An der Luft getrocknetes Material 250 g. Nach der Reinigung erhaltene Lösung 75 ccm.

Vor der Invertierung: — $0,28^{\circ}$ in 2 dm-Röhre; als Lävulose berechnet $0,15\%$. Titrierung nach Fehling $0,52\%$ als Lävulose berechnet. Seliwanoffs Probe positiv. Phenylsazonkrystalle.

Nach der Invertierung: — $0,13^{\circ}$ in 2 dm-Röhre; als Lävulose berechnet $0,07\%$. Titrierung nach Fehling $0,58\%$ als Lävulose berechnet.

Laminaria digitata.

An der Luft getrocknetes Material 1170 g. Nach der Reinigung erhaltene Lösung 120 ccm.

Vor der Invertierung: + $0,68^{\circ}$ in 2 dm-Röhre; als Dextrose berechnet $0,65\%$. Titrierung nach Fehling $1,74\%$ als Dextrose berechnet. Seliwanoffs Probe positiv. Phenylsazonkrystalle, die nach drei Umkrystallisierungen aus Alkohol bei 203° schmolzen.

Nach der Invertierung: + $0,90^{\circ}$ in 2 dm-Röhre; als Dextrose berechnet $0,86\%$. Titrierung nach Fehling $1,90\%$ als Dextrose berechnet.

Laminaria saccharina.

An der Luft getrocknetes Material 550 g. Nach der Reinigung erhaltene Lösung 100 ccm.

Vor der Invertierung: + $0,08^{\circ}$ in 2 dm-Röhre; als Dextrose berechnet $0,08\%$. Titrierung nach Fehling $0,87\%$ als Dextrose berechnet. Seliwanoffs Probe positiv. Phenylsazonkrystalle.

Nach der Invertierung: $+ 0,35^{\circ}$ in 2 dm-Röhre; als Dextrose berechnet 0,33%. Titrierung nach Fehling 1,07% als Dextrose berechnet.

Durch die obenstehenden Angaben ist nachgewiesen, daß einfache Zuckerarten bei den vier untersuchten Fucoideen vorkommen. Hinsichtlich der Natur dieser Zuckerarten sind wohl die Angaben so zu deuten, daß die in Rede stehenden Fucoideen sowohl Dextrose wie Lävulose enthalten. Die untersuchten Zuckerlösungen enthielten aber noch Spuren von Fukosan, und da dieser Stoff die Fehlingsche Flüssigkeit reduziert, sind die nach der Titrierung berechneten Werte etwas zu hoch, aber, wie ich glaube, nur unbedeutend zu hoch. Neben den einfachen Zuckerarten gibt es auch, wie aus den obenstehenden Analysendaten hervorgeht, zusammengesetzte Zuckerarten, über deren Natur ich aber noch keine Untersuchungen gemacht habe.

Florideen.

Es gibt meines Wissens in der Literatur nur eine einzige Angabe über das Vorkommen von einfachen Zuckerarten bei den Florideen, und diese stammt von Tihomirow (1910). Er behandelte Thallusteile von Florideen mit essigsauerm Phenylhydrazin nach einer Methode von Senft und erhielt dabei gelbe bis gelbbraune Sphärokrystalle, die aus Phenylsazon bestehen sollten und das Vorkommen einfacher Zuckerarten beweisen würden. Die Versuche Tihomirows habe ich mit verschiedenen Florideen wiederholt, aber keine Sphärokrystalle erhalten.

Kolkwitz (1900, S. 54) gibt an, daß man beim Kochen der Thallusteile von Florideen in Fehlings Flüssigkeit keinen Niederschlag von Kupferoxydul erhält. In derselben Weise habe ich mehrere Florideen untersucht und kann die Angabe Kolkwitz' bestätigen. Die Florideen würden demnach keine reduzierenden Zuckerarten enthalten, oder enthalten wenigstens solche nur in unbedeutenden Mengen.

4. Laminarin.

Schmiedeberg (1885, S. 427) behauptet, daß es in Laminaria eine Art Dextrin, Laminarin, Dextrin von der Formel

$10(C_6H_{12}O_6) - 9H_2O = C_{60}H_{102}O_{51}$, gibt. Wie er zu diesem Ergebnisse gekommen ist, erwähnt er aber gar nicht. Wie meine Untersuchungen dargetan haben, ist indessen diese Behauptung insofern richtig, als es in *Laminaria digitata* und *L. saccharina* ein zusammengesetztes Kohlenhydrat gibt, welches in mehreren Hinsichten dextrinähnlich ist. Dieses Kohlenhydrat werde ich unten näher besprechen und nach Schmiedeberg Laminarin nennen.

Nach Hansteen (1892, S. 346) sollen die Fukosanblasen oder, wie er sie nennt, Fukosankörner aus einem Kohlenhydrat bestehen, das der Gruppe $(C_6H_{10}O_5)_n$ angehört. Diesen Stoff nennt er Fukosan. Hansteen kam zu diesem Resultate auf folgende Weise. Ungefähr 3 kg zerhackte Thallusteile von *Fucus serratus* wurden in destilliertem Wasser 72 Stunden lang bei einer Temperatur von 75° extrahiert. Um das Phykophäin zu entfernen, wurde das Extrakt mit Bleizucker gefällt. Nachdem der Niederschlag abfiltriert und der Überschuß von Bleizucker durch Schwefelwasserstoff entfernt worden war, wurde das Filtrat entweder mit Alkohol nach Ansäuerung mit Salzsäure oder mit Alkoholäther nach Ansäuerung mit Essigsäure gefällt. Die erhaltenen Niederschläge wurden analysiert. Sie sollten das genannte Kohlenhydrat Fukosan enthalten. (vgl. weiter Kylin 1912, S. 18).

Diese Analysenmethode von Hansteen habe ich wiederholt (mit *Fucus vesiculosus* als Material) und einen reichlichen, aus Kohlenhydraten bestehenden Niederschlag erhalten. Es zeigte sich aber, daß der Niederschlag wenigstens aus zwei sehr verschiedenen Kohlenhydraten besteht, einem, welches bei Zusatz von Bleiessig gefällt wird, und einem, welches dabei nicht gefällt wird. Das erstere ist in viel größerer Menge vorhanden als das letztere. Das erstere ist ein gummiähnliches Kohlenhydrat, welches Pentosen enthält, und wahrscheinlich einen Membranstoff darstellt (vgl. weiter S. 194), das letztere ist mit dem Laminarin nahe verwandt, vielleicht mit diesem identisch.

Nach Krefting und Torup (1909, S. 151 und 154) soll in *Laminaria digitata* ein in warmem Wasser (etwa 40°) leicht lösliches, in kaltem Wasser dagegen unlösliches bis schwer-

lösliches Kohlenhydrat, welches in Wasser gelöst linksdrehend sein und bei der Hydrolyse nur Dextrose geben soll, vorhanden sein. Dieses Kohlenhydrat tritt in *Laminaria* nur während des Winters auf, fehlt dagegen während des Sommers. Es ist Kreftin genannt worden. — Aus meinem im Oktober eingesammelten Material von *L. digitata* habe ich dieses Kohlenhydrat nicht erhalten können.

Hinsichtlich des Vorkommens von zusammengesetzten Kohlenhydraten habe ich 4 Fucoideen untersucht, nämlich *Laminaria saccharina*, *L. digitata*, *Fucus vesiculosus* und *Ascophyllum nodosum*.

Laminaria saccharina.

1. Wie schon früher erwähnt worden ist, wurden 550 g an der Luft getrocknetes, pulverisiertes Material zum Gewinn der einfachen Zuckerarten eine Woche lang in 40%igem Alkohol extrahiert, dann ausgepreßt, wieder eine Woche in Alkohol von derselben Stärke extrahiert und dann wieder ausgepreßt. Die vereinigten Alkoholextrakte wurden mit Bleiacetat gefällt, nach dem Abfiltrieren des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff entbleit und dann wieder filtriert. Das Filtrat wurde vorsichtig mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis die Reaktion nur sehr schwach essigsauer wurde, und dann auf dem Wasserbade bei mäßig hoher Temperatur verdampft. Die so erhaltene Lösung wurde mit 3 Volumen 96%igem Alkohol gefällt. Der ziemlich zähe Niederschlag wurde in Wasser gelöst, und die Lösung mit Bleiessig gefällt. Nach dem Entfernen des überschüssigen Bleies mittels Schwefelwasserstoff wurde die Lösung mit Natronlauge vorsichtig neutralisiert, auf dem Wasserbade verdampft, und dann unter Zusatz von Toluol als Antiseptikum vier Tage dialysiert. Das Dialysenwasser wurde täglich gewechselt. Da die Lösung während der Dialyse nicht unbedeutende Mengen Wasser aufgenommen hatte, wurde sie wieder verdampft und dann mit sechs Volumen 96%igem Alkohol gefällt. Der so erhaltene, weiße, feinflockige Niederschlag wurde abfiltriert, ausgepreßt und wieder in wenig Wasser gelöst. Diese Lösung wurde mit sechs Volumen Alkohol gefällt,

der Niederschlag zuerst mit Alkohol, dann mit Äther gut ausgewaschen und getrocknet, zuerst an der Luft, dann im Toluolschrank bei einer 80° nicht überschreitenden Temperatur und zuletzt über Schwefelsäure. — Auf diese Weise wurden etwa 7,4 g Laminarin erhalten. Asche 0,31% (0,3880 g gaben 0,0012 g Asche).

Das Laminarin ist ein weißes, geschmackloses, in Wasser leicht lösliches Pulver. Es ist in absolutem Alkohol unlöslich, in 50%igem Alkohol ziemlich löslich; löst sich in siedendem 75%igem Alkohol und fällt bei Abkühlung wieder aus, bei langsamer Abkühlung in Form von Kügelchen, die oft miteinander zusammengeballt sind. Es wird nicht von Jod gefärbt. Die Wasserlösung wird nicht von Bleiessig gefällt, wird aber von ammoniakalischem Bleiessig niedergeschlagen, löst Kupferoxydhydrat und reduziert schwach diese Lösung beim Kochen, reduziert aber nicht Barfoeds Reagens (Kupferacetat in essigsaurer Lösung); linksdrehend, α_D etwa $-13,0^\circ$ (noch nicht vollkommen sicher festgestellt); gibt bei der Hydrolyse nur Dextrose.

Zur Bestimmung der spezifischen Drehung wurde 2,705 g (Asche abgerechnet) in 100 ccm Wasser gelöst. Nach einem Tage zeigte diese Lösung in 4 dm-Röhre eine Drehung von $-1,40^\circ$. Dieser Wert war nach einem Tage nicht verändert. Es ist demnach

$$\alpha_D = - \frac{1,40^\circ \cdot 100}{2,705 \cdot 4} = - 12,94^\circ.$$

Diese Lösung wurde mit 100 ccm 6%iger Schwefelsäure versetzt und dann unter Rückfluß vier Stunden in siedendem Wasserbade gekocht. Um die Veränderung des Drehungsvermögens während der Hydrolyse zu untersuchen, wurden jede halbe Stunde etwa 20 ccm heraus genommen, bis zur Zimmertemperatur abgekühlt und in einer 2 dm-Röhre optisch untersucht. Die untersuchte Flüssigkeit wurde dann wieder zurückgegossen. Auf diese Weise wurden folgende Werte erhalten: $-0,35^\circ$ (anfangs), $-0,15^\circ$, $+0,45^\circ$, $+0,90^\circ$, $+1,10^\circ$, $+1,20^\circ$, $+1,25^\circ$, $+1,30^\circ$, $+1,30^\circ$.

Nach der Hydrolyse wurde die Flüssigkeit mit Calciumcarbonat neutralisiert. Das Filtrat wurde konzentriert und durch Fällen mittels Alkohol zweimal gereinigt. Nachdem der Alkohol

unter Zusatz von Wasser weggetrieben worden war, wurde eine Zuckertlösung von 40 ccm erhalten. Diese zeigte in 2 dm-Röhre eine Drehung von $+ 5,05^\circ$, welche Drehung einer 4,81%igen Dextroselösung entspricht; ihr Reduktionsvermögen, durch Titrierung mittels Fehlings Flüssigkeit bestimmt, entsprach einer 4,90%igen Dextroselösung.

Ein Teil der Lösung wurde mit essigsauerm Phenylhydrazin versetzt. Nach einem Tage noch keine Hydrazonkrystalle; Mannose fehlt demnach. Dann wurde drei Viertelstunden im siedenden Wasserbade gekocht, wobei ein reichlicher Niederschlag von Osazonkrystallen erhalten wurde. Diese wurden dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt $+ 204^\circ$.

Das Laminarin gibt keine Pentosenreaktionen. Bei der Oxydation mittels Salpetersäure entsteht keine Schleimsäure.

2. Das früher mit Alkohol extrahierte Material wurde zweimal mit Wasser im siedenden Wasserbade jedesmal etwa zwei Stunden extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Bleiessig gefällt. Nach dem Entfernen des überschüssigen Bleies mittels Schwefelwasserstoff wurde das Filtrat mit Natronlauge neutralisiert, auf dem Wasserbad verdampft und mit 96%igem Alkohol gefällt. Der Niederschlag wurde in etwas Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt. Dieses Verfahren wurde noch zweimal wiederholt, worauf der Niederschlag zuerst mit Alkohol, dann mit Äther gut ausgewaschen wurde, und unter den früher erwähnten Bedingungen getrocknet. — Auf diese Weise wurden aus dem Materiale von *Laminaria saccharina* noch etwa 8,0 g Laminarin extrahiert. Asche 0,45% (0,3552 g gaben 0,0016 g Asche).

Zur Bestimmung der spezifischen Drehung wurden 3,422 g (Asche abgerechnet) in 100 ccm Wasser gelöst. Nach einem Tage zeigte diese Lösung in 4 dm-Röhre eine Drehung von $- 1,80^\circ$. Es ist demnach

$$\alpha_D = - \frac{1,80^\circ \cdot 100}{3,422 \cdot 4} = - 13,15^\circ.$$

Von dieser Lösung wurden 90 ccm mit 180 ccm 5%iger Schwefelsäure versetzt und dann vier Stunden im siedenden Wasserbade gekocht. Nach der Hydrolyse war die Drehung in

2 dm-Röhre + 1,15°. Die Flüssigkeit wurde dann mit Calciumcarbonat neutralisiert und auf gewöhnliche Weise mit Alkohol gereinigt. Es wurden schließlich 60 ccm Zuckerlösung erhalten. Diese zeigte in 2 dm-Röhre eine Drehung von + 4,70° (= 4,47% Dextrose). Die Titrierung nach Fehling ergab 4,38% Dextrose.

Mannosehydrazonkrystalle wurden nicht erhalten. Die Osazonkrystalle wurden dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt + 205°. — Keine Pentosenreaktion. Keine Schleimsäure bei Oxydation mittels Salpetersäure.

Laminaria digitata.

Das Laminarin aus *Laminaria digitata* ist auf dieselbe Weise wie das Laminarin aus *L. saccharina* (1) extrahiert (1170 g an der Luft getrocknetes Material wurde benutzt) und bis zur Dialyse gereinigt worden. Nach der Dialyse wurde die Lösung des Laminarins aus *L. digitata* ebenfalls auf dem Wasserbade konzentriert. Die Lösung wurde dann mit zwei Volumen 96%igem Alkohol versetzt, wobei ein zäher Niederschlag gebildet wurde. Dieser wurde in wenig Wasser gelöst, mit einer größeren Menge Alkohol gefällt und der so erhaltene, feinflockige Niederschlag mit Alkohol und Äther ausgewaschen, getrocknet und als Teil 1 analysiert. Die von dem oben erwähnten zähen Niederschlag abdekantierte Flüssigkeit wurde mit einer größeren Menge Alkohol versetzt, wobei ein reichlicher, feinflockiger Niederschlag erhalten wurde. Dieser wurde mit Alkohol und Äther ausgewaschen, getrocknet (unter denselben Bedingungen wie das Laminarin aus *L. saccharina*) und als Teil 2 analysiert.

Teil 1. Etwa 2,5 g. Asche 0,26% (0,4596 g gab 0,0012 g Asche).

Zur Bestimmung der spezifischen Drehung wurden 1,7092 g (Asche abgerechnet) in 50 ccm Wasser gelöst. Nach einem Tage zeigte diese Lösung in 4 dm-Röhre eine Drehung von — 1,42°. Es ist demnach

$$\alpha_D = - \frac{1,42^\circ \cdot 50}{1,7092 \cdot 4} = - 10,38^\circ$$

Von dieser Lösung wurden 40 ccm mit 40 ccm 6%iger Schwefelsäure versetzt und dann 4 Stunden im siedenden Wasserbade gekocht. Nach der Hydrolyse war die Drehung in 2 dm-Röhre $+ 1,79^{\circ}$ (Wasser bis zu genau 80 ccm, selbstverständlich nach der Hydrolyse zugesetzt). Diese Drehung entspricht einer 1,70%igen Dextroselösung. Die Titrierung nach Fehling ergab 1,78% Dextrose. Die Substanz gab keine Pentosenreaktionen.

Teil 2. Etwa 10,0 g. Asche 0,65% (0,5548 g gaben 0,0036 g Asche).

Zur Bestimmung der spezifischen Drehung wurden 3,1333 g (Asche abgerechnet) in 100 ccm Wasser gelöst. Nach einem Tage zeigte diese Lösung in 4 dm-Röhre eine Drehung von $- 1,49^{\circ}$. Es ist demnach

$$\alpha_D = - \frac{1,49^{\circ} \cdot 100}{3,1333 \cdot 4} = - 11,88^{\circ}.$$

Von dieser Lösung wurden 50 ccm mit 50 ccm 6%iger Schwefelsäure versetzt und dann 4 Stunden im siedenden Wasserbade gekocht. Nach der Hydrolyse war die Drehung in 2 dm-Röhre $+ 1,66^{\circ}$, einer 1,58%igen Dextroselösung entsprechend. Die Titrierung nach Fehling ergab 1,60% Dextrose. Die Substanz gab keine Pentosenreaktionen.

Der Teil 1 zeigte demnach eine etwas geringere spezifische Drehung als der Teil 2; überhaupt zeigte das Laminarin aus *L. digitata* eine geringere spezifische Drehung als das Laminarin aus *L. saccharina* und die Identität des untersuchten Polysaccharids der *L. digitata* und desjenigen der *L. saccharina* ist demnach nicht bewiesen. Auch ist die Möglichkeit, daß das Laminarin ein Gemenge nahe verwandter Polysaccharide darstellt, nicht mit Sicherheit abzuweisen.

Fucus vesiculosus.

Aus *Fucus vesiculosus* wurde auf dieselbe Weise wie aus *Laminaria digitata* ein Polysaccharid extrahiert und gereinigt, nur mit dem Unterschiede, daß die Polysaccharidlösung nicht dialysiert, sondern bloß durch Umfällungen mittels Alkohol gereinigt wurde. 250 g an der Luft getrocknetes

Material wurde benutzt. *Fucus vesiculosus* enthält aber nur eine verhältnismäßig geringe Menge des Polysaccharids, welches deshalb nicht in trockener Form hergestellt wurde. Nach der Reinigung wurden 40 ccm Lösung erhalten. Diese reduzierte schwach Fehlings Flüssigkeit, nicht aber Barfoeds Reagens; sie zeigte in 2 dm-Röhre eine Drehung von $-0,72^{\circ}$. Von der Lösung wurden 30 ccm mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und vier Stunden im siedenden Wasserbade gekocht. Nach der Hydrolyse zeigte die Lösung (zu 30 ccm ausgefüllt) in 2 dm-Röhre eine Drehung von $+1,97^{\circ}$, einer 1,87%igen Dextroselösung entsprechend. Die Titrierung nach Fehling ergab 1,88% Dextrose.

Aus *Fucus vesiculosus* ist demnach ein in Wasser leicht lösliches, linksdrehendes Polysaccharid extrahiert worden, welches von Bleiessig nicht gefällt wird und bei Hydrolyse nur Dextrose gibt. Es steht wenigstens dem Laminarin sehr nahe, ist vielleicht damit identisch.

Ascophyllum nodosum.

Auf dieselbe Weise wie aus *Fucus vesiculosus* ist auch aus *Ascophyllum nodosum* eine Polysaccharidlösung extrahiert und gereinigt worden. Diese Art enthält indessen, wie die vorhergehende, nur verhältnismäßig geringe Mengen des Polysaccharids. 600 g an der Luft getrocknetes Material wurde benutzt und nach der Reinigung wurden 30 ccm Lösung erhalten. Diese reduzierte Fehlings Flüssigkeit, nicht aber Barfoeds Reagens; sie zeigte in 2 dm-Röhre eine Drehung von $-0,80^{\circ}$. Von der Lösung wurden 20 ccm mit 0,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und $2\frac{1}{2}$ Stunden in siedendem Wasserbade gekocht. Nach der Hydrolyse zeigte die Lösung (zu 20 ccm aufgefüllt) in 1 dm-Röhre eine Drehung von $+1,00^{\circ}$, einer 1,90%igen Dextroselösung entsprechend. Die Titrierung nach Fehling ergab 2,20% Dextrose; der letztere Wert ist demnach etwas höher als der erstere, was wahrscheinlich davon abhängt, daß die Hydrolyse nicht vollständig war. So viel ist aber nachgewiesen, daß in *Ascophyllum nodosum* ein linksdrehendes Polysaccharid vor-

kommt, das bei Hydrolyse eine rechtsdrehende Zuckermischung gibt. Wahrscheinlich ist es mit Laminarin nahe verwandt, vielleicht damit identisch.

In einer früheren Arbeit «Über die Inhaltskörper der Fucoideen» habe ich geschrieben: «Wahrscheinlich wird sich bei einer künftigen Untersuchung herausstellen, daß das erste sichtbare Assimilationsprodukt der Fucoideen ein Kohlenhydrat in der gleichen Weise ist, wie das bereits seit lange bei höheren Pflanzen, bei Florideen und Chlorophyceen, nachgewiesen ist. Der Unterschied würde solchenfalls darin bestehen, daß die Kohlenhydratmoleküle bei den Fucoiden nicht soweit kondensiert werden, daß sie Stärke bilden. Dies kann indessen bekanntlich auch bei vielen Phanerogamen eintreffen.» (Kylin 1912, S. 25.)

Von Hansteen (1892 und 1900) ist behauptet worden, daß das Fukosan ein Assimilationsprodukt der Fucoideen darstellt. Durch diese Arbeit ist aber von mir nachgewiesen worden, daß derjenige Stoff, der tatsächlich diesen Namen verdient (vgl. Kylin 1912, S. 18), mit den Gerbstoffen verwandt ist und deshalb wohl kaum als ein Assimilationsprodukt in der gewöhnlichen Bedeutung dieses Wortes betrachtet werden kann. In dieser Arbeit ist aber auch nachgewiesen worden, daß vier beliebig gewählte Fucoideen einfache Zuckerarten, Dextrose und Lävulose, enthalten und diese Zuckerarten stellen meiner Meinung nach eben die ersten sichtbaren Assimilationsprodukte dieser Fucoideen dar. Die untersuchten Fucoideen enthalten außerdem ein «dextrinähnliches» Polysaccharid. In diesem Stoff erblicke ich einen Reservestoff, der durch eine Kondensation der Dextrose aufgebaut worden ist und welcher physiologisch der Stärke der höheren Pflanzen entspricht.

Von den untersuchten Arten enthalten *Laminaria digitata* und *L. saccharina* nicht unbedeutende Mengen dieses «dextrinähnlichen» Polysaccharids, *Ascophyllum nodosum* und *Fucus vesiculosus* dagegen nur geringe Mengen. Dies

steht damit im Zusammenhang, daß die beiden letzteren Arten nicht unbedeutende Mengen Fett enthalten, welcher Stoff dagegen bei den *Laminaria*-Arten fehlt.

5. Florideenstärke.

Hinsichtlich der älteren Angaben über Florideenstärke von Kützing, Nägeli, van Tieghem, Rosanoff und Schmitz kann ich, um Wiederholungen zu vermeiden, auf Hansens Arbeit «Über Stoffbildung bei den Meeresalgen» hinweisen. Unter den jüngeren Forschern haben sich Bruns, Kolkwitz und Henckel näher mit der Frage der Florideenstärke beschäftigt. In Oltmanns *Morphologie und Biologie der Algen II* finden wir die wichtigsten Tatsachen über die Stärkemodifikation der Florideen zusammengestellt und ich finde es deshalb hinreichend, nur diejenigen Punkte der Florideenstärkefrage, die in der Literatur mehr umstritten worden sind, hier ein wenig zu besprechen.

Die Färbung der Stärkekörner der Florideen mittels Jodlösung wird, wie mir scheint, in sehr guter Weise von Bruns (1894, S. 175) folgendermaßen beschrieben: «Läßt man dasselbe (Chlorzinkjod) vom Rande des Deckglases langsam an das Präparat und die fraglichen Gebilde treten, so sieht man, wie beim Beginn der Einwirkung des Reagens die Körner sich erst gelb färben, bis weiter gelblichbraun, dann erkennt man, wie an einer Seite die gelbbraune Farbe ins Violette übergeht, und dann plötzlich fangen sie an ganz bedeutend zu quellen, dabei oft den Anschein erweckend, als stülpten sie sich um, und gleichzeitig nehmen sie eine weinrote bis rotviolette Farbe an. . . . Fast stets allerdings findet man, daß nicht alle Körner eine gleiche Farbe angenommen haben, indem einzelne einen mehr bläulichen Ton zeigen.» Anstatt Chlorzinkjod habe ich Jodjodkalium gebraucht und dabei die oben beschriebenen Farbenveränderungen immer sehr gut beobachten können; auch die oben erwähnte «Umstülpung» scheint mir sehr charakteristisch zu sein. Diese Umstülpung findet auch dann statt, wenn die Thallusteile direkt in einen Tropfen Jodjodkalium gelegt werden. Nach Bruns sollen die Stärkekörner, wenn die Thallusteile

direkt in einen Tropfen Chlorzinkjod gelegt werden, nicht umgestülpt werden (vgl. Bruns, a. a. O., Tab. 6, Fig. 8d und e).

Die Körner der Florideenstärke werden meiner Meinung nach mittels Jod am besten auf folgende Weise gefärbt. Die Schnitte oder Thallusteile werden direkt in eine nicht zu schwache Lösung von Jodjodkalium gelegt, wo sie einige Minuten liegen bleiben; sie werden dann in Wasser übergeführt und nach einigen Minuten mikroskopisch beobachtet. Die Körner quellen hierbei auf und werden stark übergefärbt (dunkel braunviolett), beim Einlegen in Wasser nach einigen Minuten mäßig entfärbt, wonach die Farbe violett erscheint, jedoch oft mit einem Stich ins Braunviolette, Rotviolette oder Blauviolette. Nach etwa einer halben Stunde in Wasser sind die Körner wieder farblos. Diese schnelle Entfärbung der Florideenstärke ist schon von Kolkwitz (1900, S. 34) beobachtet worden.

Kolkwitz unterscheidet unter den Florideen zwei verschiedene Farbnuancen der gequollenen Stärke (nach Färbung mittels Jodchloralhydrat), die rosarote bei *Laurencia* und *Cystoclonium* und die blauviolette bei *Furcellaria* und *Delesseria*. Nach Henckel (1901, S. 366) liefert aber eine starke Jodtinktur bei *Cystoclonium*stärke alle Übergänge von rein roter bis zu dunkelblauer Färbung. Werden die Stärkekörner dieser vier Arten nach der von mir oben beschriebenen Methode gefärbt, so werden sie immer violett mit einem Stich ins Braunviolette, Rotviolette oder Blauviolette gefärbt. Auf dieselbe Weise habe ich an der schwedischen Westküste etwa 40 verschiedene, eben aus dem Meere heraufgeholte Arten untersucht und immer die oben beschriebene violette Farbe der gequollenen Stärkekörner beobachtet. — Die Stärkekörner der *Bangiaceen* und Süßwasserflorideen habe ich leider nicht zu untersuchen Gelegenheit gehabt.

Einige nähere Angaben über die Form der Stärkekörner der Florideen sind zuerst von Hansen (1893, S. 285) gegeben worden. Hinsichtlich *Gracilaria dura* behauptet er, daß die Körner abgerundet kegelförmig sind, bald mit kürzerer, bald mit längerer Längsachse, und daß sie an der Basis eine flache Vertiefung besitzen. Dieselbe Form besitzen nach Hansen auch

die Stärkekörner bei *Phyllophora nervosa*. Bruns (1894, S. 174) hat auch eine Vertiefung auf der Unterseite der Stärkekörner der Florideen beobachtet, und er gibt ebenfalls an, daß die Längsachse bei den Körnern verschiedener Arten von verschiedener Länge ist; «bei manchen sind die Körner sehr flach». Darbishire (1896, S. 31) schreibt: «Die Stärkekörner (bei *Phyllophora*) erscheinen in Gestalt von flachen ovalen biskuitförmigen Platten»; und nach Henckel (1901, S. 365) haben die Körner bei *Cystoclonium* eine schalenförmige Gestalt. — Nach meinen Untersuchungen werden die Stärkekörner der Florideen am besten als schalenförmig bezeichnet, oder mit anderen Worten, sie sind abgerundet kegelförmig, mit in der Regel ziemlich kurzer Längsachse, und besitzen an der Basis eine flache Vertiefung. Abbildungen sind von Hansen (1893, Taf. 12, Fig. 12), Bruns (1894, Taf. 6, Fig. 8b), Darbishire (1896, S. 30, Fig. 26) nach Henckel (1901, Taf. 23, Fig. 5 und 6) gegeben worden. — Die Größe der Körner ist bei derselben Art sehr variabel; die kleineren sind oft nur $0,5\ \mu$ im Durchmesser, die größeren etwa $3\text{--}6\ \mu$, doch findet man bei den meisten Florideen nur selten Körner, die größer als $3\text{--}4\ \mu$ sind. *Furcellaria fastigiata* und *Polyides rotundus* besitzen verhältnismäßig große Körner.

Hinsichtlich der Bildung der Stärkekörner behauptet Schmitz (1883, S. 151), daß sie «im Protoplasma der Zelle selbst, nicht im Inneren der Chromatophoren» . . . «doch überall nur unter dem direkten Einfluß und unter der Mitwirkung dieser Chromatophoren» entstehen. Darbishire (1896, S. 31) gibt dagegen an, daß die Stärkekörner der *Phyllophora*-Arten an den Leukoplasten gebildet werden, «mit welchen sie wenigstens während des Anfangs ihrer Bildung im festen Zusammenhang stehen.» Von Henckel (1901, S. 365) wird die Bildung der Stärkekörner bei *Cystoclonium* auf folgende Weise beschrieben: «Nun sammelt sich gerade die Stärke an der Oberfläche der Chromatophoren an: zuerst sind es kleine Platten verschiedener Größe und unbestimmter Form, die sich dabei auch teilweise von den Chromatophoren ablösen und in der Zelle in großen Mengen erscheinen. Sehr oft jedoch bleibt das Stärkekorn so lange am

Chromatophor haften, bis es etwa $\frac{1}{3}$ seiner Oberfläche bedeckt hat und löst sich erst dann ab, wobei es natürlich an einer Seite konvex, an der anderen konkav ist, also eine schalenförmige Gestalt hat.» Tunmann (1909, S. 153) schreibt dagegen hinsichtlich *Chondrus crispus*: «Die Bildung der Florideenstärke scheint nicht an Leukoplasten gebunden zu sein, denn in Markgewebe konnte ich in vielen Zellen, die Florideenstärke enthielten, keine Chromatophoren oder Leukoplasten nachweisen.»

Die Bildung der Florideenstärke ist in dem angeführten Beleg von Henckel vollkommen richtig beschrieben worden. Die Körner entstehen immer an der Oberfläche der Chromatophoren oder der Leukoplasten, lösen sich aber oft frühzeitig von diesen ab und werden dann unregelmäßig in die Zellen zerstreut. Die oben erwähnte flache Vertiefung an der Unterseite der Körner entspricht aber der Anhaftungsstelle an dem Chromatophor.

Die chemische Zusammensetzung der Florideenstärke ist überhaupt noch gar nicht untersucht worden. Schimper behauptet indessen, daß diese Stärke mit der gewöhnlichen nur den Namen gemeinsam hat («cet ,amidon' n'a, avec l'amidon ordinaire, de commun que le nom» Schimper 1887, S. 88). Bruns (1894, S. 177) meint dagegen, daß sie in allen wesentlichen Punkten mit der sogenannten roten Stärke der höheren Pflanzen übereinstimmt. Eine dritte Meinung wird von Kolkwitz (1900, S. 35) vertreten, indem er es am besten findet, den Ausdruck «Florideenstärke» zu vermeiden, weil diese Stärke von der gewöhnlichen nicht genügend abweicht, um einen besonderen Namen zu verdienen. Meiner Meinung nach repräsentiert aber die Florideenstärke eine besondere Stärkemodifikation, welche mit den beiden Stärkemodifikationen der höheren Pflanzen (der «roten» und der «blauen») verwandt, aber mit keiner von diesen identisch ist.

Es ist a priori sehr wahrscheinlich, daß die Florideenstärke bei Hydrolyse mit verdünnten Säuren Dextrose gibt. Um dies aber beweisen zu können, wurde Stärke aus *Furcellaria fastigiata* folgendermaßen hergestellt. Epiphytenfreie Thallusteile dieser Alge wurden in Wasser gewaschen und

dann in einem Mörser zerkleinert. Die zerkleinerte Masse wurde in Wasser aufgeschlämmt und durch ein Leinentuch filtriert. Aus dem Filtrate setzen sich die Stärkekörner auf dem Boden des Gefäßes rascher als die Reste der Zellwände ab, welche mit dem Wasser abdekantiert wurden. Der Bodenkückstand wurde wieder in Wasser aufgeschlämmt und durch mehrere Dekantierungen gereinigt. Auf diese Weise wurde eine kleine Menge reiner Florideenstärke erhalten.

Die auf oben erwähnte Weise erhaltene Florideenstärke wurde in 100 ccm 5%iger Schwefelsäure 5 Stunden in siedendem Wasserbade gekocht. Dann wurde auf gewöhnliche Weise mit Calciumcarbonat neutralisiert, konzentriert und durch zweimaliges Fälln mittels Alkohol gereinigt. Die so erhaltene Zuckerlösung war rechtsdrehend. Sie wurde mit essigsauerm Phenylhydrazin versetzt, aber nach einem Tage waren noch keine Hydrazonkrystalle gebildet worden. Mannose fehlte demnach. Die Lösung wurde dann drei Viertelstunden in siedendem Wasserbade gekocht, wobei eine reichliche Menge Osazonkrystalle gebildet wurde, welche durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurden. Schmelzpunkt $+ 204^{\circ}$; es war demnach das Osazon der Dextrose. Die Florideenstärke gibt also bei Hydrolyse mittels verdünnter Säuren Dextrose.

In warmem Wasser verkleisterte Florideenstärke wird schnell von Malzdiastase verzuckert, die unveränderten Körner werden dagegen nicht gelöst.

6. Schleimige Zellwandbestandteile.

Fucoideen.

Schmiedeberg (1885, S. 427) berichtet über das Vorkommen von einer kolloidalen, sehr stark quellbaren Substanz, die er aus *Laminaria* gewonnen hatte, und welche er Laminarsäure nannte; nähere Angaben über diesen Stoff gibt er aber nicht. Früher hatte Stanford (1883, S. 254) aus verschiedenen Fucoideen durch verdünnte Natriumcarbonatlösung einen sehr schleimigen Stoff extrahiert, welchen er Algin nannte und über dessen Fällbarkeit mittels Säuren und Salzen er Bescheid gibt.

Krefting nennt den schleimigen Stoff, den er aus Fucoideen extrahierte, Tängsäure (vgl. Just Jahresb. 1897, II, S. 76).

Es ist eine allen Algologen wohl bekannte Tatsache, daß die Zellwände der Fucoideen sehr reich an schleimigen Bestandteilen sind, die mittels Wasser extrahiert werden können. Das an der Luft getrocknete, zerkleinerte Material wird mit Wasser übergossen und dann entweder einige Stunden in siedendem Wasserbade erhitzt, oder einige Tage bei Zimmertemperatur (unter Zusatz von einem geeigneten Antiseptikum, z. B. Toluol) stehen gelassen. Das Extrakt ist sehr schleimig und enthält wahrscheinlich mehrere verschiedene, wasserlösliche Membranbestandteile; ich habe wenigstens zwei verschiedene, gummiähnliche Bestandteile isoliert. Den einen von diesen nenne ich Algin, da er mit dem von Stanford unter diesem Namen erwähnten Stoff gut übereinstimmt; den andern nenne ich vorläufig Fukoidin.

Algin. Diesen Stoff habe ich aus *Ascophyllum nodosum*, *Fucus vesiculosus* und *Laminaria digitata* dadurch extrahiert, daß die an der Luft getrockneten, zerkleinerten Thallusteile mit Wasser übergossen und dann einige Tage bei Zimmertemperatur (unter Versetzen mit Toluol als Antiseptikum) stehen gelassen wurden. Das mehr oder weniger gelbbraune, sehr schleimige Extrakt filtrierte sehr langsam. Nach dem Filtrieren wurde Salzsäure bis zu 0,1 % zugesetzt und der dabei erhaltene, grobflockige Niederschlag durch ein Leinentuch abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Der Niederschlag, der noch gelbbraun gefärbt war, wurde in Wasser aufgeschlämmt und durch Zusatz von etwas Natronlauge gelöst. Die Lösung wurde wieder mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und dann in sehr verdünnter Natronlauge gelöst. Dieses Verfahren wurde noch einigemal wiederholt, bis der Niederschlag vollkommen farblos wurde. Dieser wurde dann wieder abfiltriert, das Wasser wurde ausgepreßt und der Niederschlag in Alkohol aufgeschlämmt, nach Abfiltrieren des Alkohols mit Äther gewaschen und getrocknet. Die auf diese Weise erhaltene Substanz war noch etwas gelblich gefärbt (wegen Verunreinigungen); sie ist in Wasser

beinahe vollkommen unlöslich, löst sich aber leicht bei Zusatz von etwas Natronlauge. Die Lösung ist sehr schleimig.

Die Herstellung kann auf folgende Weise modifiziert werden. Der nach Zusatz von Salzsäure erhaltene farblose Niederschlag wird in einer nicht zu großen Menge verdünnter Natronlauge gelöst, dann mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit etwas Äther gewaschen und getrocknet. Die auf diese Weise erhaltene, etwas gelbliche Substanz löst sich in Wasser wieder auf; die Lösung wird sehr schleimig. — Die auf die letztere Weise hergestellte Substanz ist wahrscheinlich ein Alkalisalz der auf die erstere Weise hergestellten Alginsäure.

Eine schwach essigsäure (nicht salzfreie) Alginlösung zeigt folgende Fällbarkeitsverhältnisse:

1. wird von Mineralsäuren und stärkeren organischen Säuren gefällt, von schwächeren organischen Säuren (auch Essigsäure) erst nach Zusatz einer hinreichenden Menge Neutralsalze;

2. wird von Alkohol und Eisessig (in hinreichender Menge zugesetzt) gefällt;

3. wird von CaCl_2 , BaCl_2 , ZnSO_4 , CuSO_4 , AgNO_3 (Niederschlag löslich in NH_3), FeCl_3 und PbA_2 gefällt;

4. wird von MgSO_4 und HgCl_2 nicht gefällt;

5. wird von Leimlösung gefällt; der Niederschlag löst sich bei Zusatz von gesättigter NaCl -Lösung wieder auf.

Eine alkalische oder essigsäure Alginlösung ist optisch linksdrehend.

Das Algin wird von Chlorzinkjod nicht gefärbt. Es gibt die Phloroglucin-Salzsäurereaktion und Orcin-Salzsäurereaktion auf Pentosen; wird von Salpetersäure nur mit Schwierigkeit oxydiert, und gibt dabei keine Schleimsäure. — Die Untersuchung der Zuckerarten, die bei der Hydrolyse des Algins entstehen, ist nicht abgeschlossen.

Fukoidin. Diese Substanz habe ich aus *Ascophyllum nodosum*, *Fucus vesiculosus* und *Laminaria digitata* isoliert. Die Herstellung habe ich folgenderweise gemacht. Ein Wasserextrakt wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag

wird abfiltriert, und das Filtrat wird mit Bleiessig gefällt. Der hierbei erhaltene Niederschlag, welcher das Fukoidin enthält, wird abfiltriert, gut ausgewaschen und dann in einer geringen Menge verdünnter Salzsäure gelöst. Nach dem Abfiltrieren des Chlorbleies wird das Filtrat mit Alkohol gefällt. (Das Chlorblei läßt sich oft nur mit Schwierigkeit abfiltrieren. Es ist dann am besten, die Lösung einige Tage ruhig stehen zu lassen, wobei das Chlorblei gut sedimentiert.) Der Niederschlag wird wieder in etwas Wasser gelöst, und die Lösung mit Alkohol gefällt. Dieses Verfahren wird noch einigemal wiederholt. Schließlich wird der Niederschlag mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Die so erhaltene Substanz ist vollkommen weiß oder wegen Verunreinigungen schwach gelblich. Wahrscheinlich geht es nicht, auf die oben beschriebene Weise das Chlorblei vollkommen zu entfernen. Durch Schwefelwasserstoff kann man aber das Blei nicht entfernen, da das Schwefelblei in kolloidaler Lösung zurückbleibt und sich nicht abfiltrieren läßt.

Eine Fukoidinlösung wird von Bleiessig, nicht aber von Bleizucker gefällt. Sie wird von Leimlösung gefällt (nach Zusatz von Essigsäure); der Niederschlag löst sich bei Zusatz von gesättigter NaCl-Lösung wieder auf (auf dieselbe Weise wie das Algin).

Die Fukoidinlösung ist optisch linksdrehend.

Das Fukoidin wird von Chlorzinkjod nicht gefärbt. Es gibt die Phloroglucin-Salzsäurereaktion und Orcin-Salzsäurereaktion auf Pentosen. — Die Untersuchung der Zuckerarten, die bei der Hydrolyse des Fukoidins entstehen, ist nicht abgeschlossen.¹⁾

Florideen.

Als schleimiger Zellwandbestandteil der Florideen ist der Carrageen-Schleim seit lange bekannt, der aus *Chondrus crispus* und *Gigartina mamillosa* hergestellt werden kann, und welcher wahrscheinlich den größten Teil des Agars bildet.

¹⁾ Die Substanz, die Hansteen (1892, S. 346) unter dem Namen Fukosan analysierte, und welche er aus den Fukosanblasen herzustellen glaubte, bestand hauptsächlich aus Fukoidin (vgl. oben S. 179).

Hinsichtlich dieses Schleimes möge indessen auf die Darstellung in Abderhaldens Biochemisches Handlexikon II, S. 74 hingewiesen werden.

Die schleimigen Zellmembranbestandteile habe ich bei drei Florideen untersucht, nämlich *Ceramium rubrum*, *Dumontia filiformis* und *Furcellaria fastigiata*.

Der *Ceramium*-Schleim wird extrahiert, wenn man die Alge längere Zeit in Wasser liegen läßt. Bei Erhitzen im siedenden Wasserbade erhält man dagegen sehr rasch ein schleimiges Extrakt, welches, warm filtriert, bei Abkühlung in derselben Weise wie eine Agarlösung erstarrt. Die Lösung des *Ceramium*-Schleimes wird von $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4$ und von Bleiessig, nicht aber von Bleizucker gefällt. Der Schleim kann durch Fällern mittels Alkohol gereinigt werden; er gibt die gewöhnlichen Pentosenreaktionen. Bei Oxydation mittels Salpetersäure entsteht Schleimsäure (Schmelzpunkt 216°).

Der *Furcellaria*-Schleim wird mittels Wasser erst bei Erhitzen in siedendem Wasserbade extrahiert. Das warm filtrierte Extrakt erstarrt bei Abkühlung. Eine Lösung dieses Schleimes wird von $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4$ und von Bleiessig, nicht aber von Bleizucker gefällt, und kann durch Fällern mittels Alkohol gereinigt werden. Der Schleim gibt die gewöhnlichen Pentosenreaktionen. Bei Oxydation mittels Salpetersäure entsteht Schleimsäure (Schmelzpunkt 216°).

Der *Dumontia*-Schleim ist schon nach einigen Tagen bei Zimmertemperatur aus der Alge in großer Menge extrahiert worden. Bei Fällern mittels Alkohol entsteht ein mucinähnlicher Niederschlag, der dem Glasstab fest anklebt. Eine in der Wärme bereitete Lösung erstarrt nicht bei Abkühlung. Die Lösung wird nicht von $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}$ gefällt, wird aber von FeCl_3 und von PbA_2 gefällt. Der FeCl_3 -Niederschlag ist in Essigsäure sehr schwer löslich, in Mineralsäure dagegen leicht löslich, der PbA_2 -Niederschlag ist schon in Essigsäure leicht löslich. Der Schleim gibt die gewöhnlichen Pentosenreaktionen. Bei Oxydation mittels Salpetersäure entsteht Schleimsäure (Schmelzpunkt 216°).

Die drei oben erwähnten Schleime werden alle von Leim-

lösung (in saurer Lösung) gefällt; der Niederschlag löst sich bei Zusatz von gesättigter NaCl-Lösung wieder auf (vgl. das Algin und das Fukoidin). — Die Untersuchung der Zuckerarten, die bei der Hydrolyse dieser Schleime entstehen, ist noch nicht abgeschlossen. Alle enthalten indessen Galaktose, da die Oxydation mittels Salpetersäure Schleimsäure gibt.

Der Ceramium-Schleim und der Fucellaria-Schleim dürfte miteinander sehr nahe verwandt sein, wahrscheinlich auch mit dem Carrageen-Schleim nahe verwandt; die Lösung dieses Schleimes erstarrt auch bei Abkühlung und wird von $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4$ gefällt. Der Dumontia-Schleim repräsentiert deutlich eine ganz andere Gruppe unter den Florideen-Schleimen, eine Gruppe, deren Lösung bei Abkühlung nicht erstarrt, und nicht von $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4$ gefällt wird.

Literaturverzeichnis.

- Bruns, E., Über die Inhaltskörper der Meeresalgen. Flora, 79, Marburg 1894.
- Darbishire, O. V., Die Phyllophora-Arten der westlichen Ostsee deutschen Anteils. Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen, N. F., Bd. 1, Kiel und Leipzig 1896.
- Hansen, A., Über Stoffbildung bei den Meeresalgen. Mitteilungen aus der zool. Station zu Neapel, Bd. 11, Berlin 1893.
- Hansteen, B., Studien zur Anatomie und Physiologie der Fucoideen. Pringsheims Jahrbücher, Bd. 24, Berlin 1892.
- — Über das Fucosan als erstes scheinbares Produkt der Kohlensäure-assimilation bei den Fucoideen. Pringsheims Jahrbücher, Bd. 35, Leipzig 1900.
- Henckel, A., Über den Bau der vegetativen Organe von *Cystoclonium purpuraceus* (Huds.) Kütz. Nyt Magazin for Naturvidenskaberne, Bd. 39, Christiania 1901.
- Hunger, F. W. T., Über das Assimilationsprodukt der Dictyotaceen. Pringsheims Jahrbücher, Bd. 38, Berlin 1902.
- Krefting, A., Über wichtige organische Produkte aus Tang. Chem. Industrie, 1897 (Just Jahresb. 1897, Bd. 2, S. 76).
- — Ein neues Kohlenhydrat bei den Laminariaceen. Tidskrift for Kemi, Farmaci og Terapi, Christiania 1909.
- Kolkwitz, R., Beiträge zur Biologie der Florideen. Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen, N. F., Bd. 4, Abt. Helgoland, Kiel und Leipzig 1900.

- Kylin, H., Über die Inhaltskörper der Fucoideen. Arkiv för Botanik, Utgifvet af K. V. Akadem. i Stockholm, Bd. 11, Nr. 5, Upsala och Stockholm 1912.
- Schimper, A. F. W., Sur l'amidon et les leucites. Annales des sc. nat., Botanique, S. 7, Bd. 6, Paris 1887.
- Schmiedeberg, Über die Bestandteile der Laminaria. Tageblatt der 58. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Straßburg, 1885.
- Schmitz, Fr., Die Chromatophoren der Algen. Verhandlungen des naturh. Vereines der preußischen Rheinlande und Westfalens, Bd. 40, Bonn 1883.
- Senft, E., Über den mikrochemischen Zuckernachweis durch essigsäures Phenylhydrazin. Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch., Mathem.-Naturw. Klasse, Bd. 114, Abt. 1, Wien 1905.
- Standford, E., On Algin, a new substance obtained from some of the commoner species of marine algæ. The chemical news, Bd. 47, London 1883.
- Stenhouse, J., Über das Vorkommen von Mannit in Laminaria saccharina und einigen andern Seegräsern. Liebigs Annalen der Chemie, Bd. 51, Heidelberg 1844.
- Tihomirow, W. A., Sur la valeur de la réaction microchimique de la phénylhydrazine pour la constatation du sucre dans les tissus des plantes. Ann. du jardin bot. de Buitenzorg, Suppl. 3 : 2, Leide 1910.
- Torup, S., Ein neues Kohlenhydrat bei den Laminariaceen. Tidskrift for Kemi, Farmaci og Terapi, Christiania 1909.
- Tunmann, O., Anatomie und Inhaltsstoffe von Chondrus crispus Stackhouse. Apotheker-Zeitung 1909.
-