

# Untersuchungen über die in den Pflanzensamen enthaltenen Kohlenhydrate.

Von

E. Schulze und Ch. Godet.

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

(Der Redaktion zugegangen am 26. Juli 1909.)

Es ist allgemein bekannt, daß fettes Öl die in den Pflanzensamen am häufigsten als Reservematerial fungierende stickstofffreie Substanz ist, daß daneben aber auch Kohlenhydrate dem gleichen Zwecke dienen. Von Stoffen der letzteren Art nennen wir hier außer Stärkemehl, das sich bekanntlich in vielen Samen in sehr großer Quantität vorfindet, Rohrzucker und andere wasserlösliche Kohlenhydrate, sowie die in den Zellwandungen der Kotyledonen und des Endosperms neben Cellulose abgelagerten, in stark verdünnten heißen Mineralsäuren löslichen Substanzen, die man heutzutage in der Regel als Hemicellulosen bezeichnet. Solche Hemicellulosen finden sich aber auch in Teilen des Samens vor, die nicht als Reservestoffbehälter dienen, nämlich in den Samenschalen. Da diesen Stoffen noch die gegen verdünnte Mineralsäuren weit widerstandsfähigeren Zellwandbestandteile, die wir als Cellulosen bezeichnen, sich anschließen, so ergibt sich, daß die in den Pflanzensamen enthaltenen Kohlenhydrate recht mannigfaltiger Art sind.

Liegen nun auch über diese Kohlenhydrate schon zahlreiche Untersuchungen vor, so darf doch behauptet werden, daß unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete noch manche Lücken aufweisen, deren Ausfüllung wünschenswert ist. So wissen wir z. B. nicht viel von den wasserlöslichen Kohlenhydraten, die neben Rohrzucker in den Samen sich finden. Man hat aus den Baumwollsamensamen und aus dem Embryo des Weizenkorns Melitose (Raffinose), aus den Lupinensamen Lupeose isoliert,

auch fand man in Cerealiensamen unkrystallinische, wasserlösliche Substanzen, die bei der Hydrolyse Traubenzucker und Fruktose liefern und mit den Namen Amylan, Lävulin, Sinistrin und Lävösin belegt worden sind.<sup>1)</sup> Bedenkt man aber, daß Stoffe jener Art in den Samen in sehr großer, vielleicht in allgemeiner Verbreitung vorkommen, so muß man zugehen, daß unsere bezüglichen Kenntnisse noch ganz unzureichend sind. Die Ursache dafür liegt zum großen Teil in den Schwierigkeiten, die der Reindarstellung jener Stoffe entgegenstehen. In der Regel finden sich die letzteren in den Samen neben Rohrzucker vor; ihre Trennung von dieser Zuckerart läßt sich im allgemeinen nur auf ihre geringere Löslichkeit in Alkohol gründen. Es ist schwierig, auf diesem Wege Präparate zu erhalten, die ganz frei von Rohrzucker sind — insbesondere dann, wenn die betreffenden Substanzen, wie es meistens der Fall ist, nicht zum Krystallisieren zu bringen sind. Dazu kommt noch, daß bei den unkrystallinischen Präparaten die Frage, ob einheitliche Substanzen vorliegen oder nicht, nur selten zu entscheiden ist. Diese Umstände bedingen es, daß Versuche zur Reindarstellung jener Kohlenhydrate eine nicht nur mühsame, sondern meistens auch undankbare Arbeit sind.

Es ist nun aber darauf aufmerksam zu machen, daß man, auch ohne diese Kohlenhydrate zu isolieren, aus ihren Umwandlungsprodukten Rückschlüsse auf ihre Beschaffenheit zu machen imstande ist. Enthält ein wässeriger oder weingeistiger Samenextrakt ein Kohlenhydrat, bei dessen Inversion Galaktose entsteht, so wird er Schleimsäure liefern, wenn man ihn eindunstet und den Verdampfungsrückstand in geeigneter Weise mit Salpetersäure erhitzt. Das Vorhandensein eines Mannans im Extrakte läßt sich nachweisen, indem man den letzteren mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und die dabei entstandene Mannose durch essigsäures Phenylhydrazin in der Kälte als Hydrazon ausfällt. Selbstverständlich ist es zweckmäßig, die Extrakte, ehe man sie in solcher Weise behandelt, von

<sup>1)</sup> In betreff dieser Stoffe verweise ich auf die in F. Czapeks Biochemie der Pflanzen, Bd. II, sich findenden Angaben.

Nebenbestandteilen soweit als möglich zu befreien; es empfiehlt sich, sie zur Erreichung dieses Ziels mit Bleiacetat zu versetzen. Enthält ein Extrakt ein Pentosan, so muß er bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol liefern; aus der Quantität, in der dieses Umwandlungsprodukt erhalten wird, läßt sich berechnen, wie viel Pentosan vorhanden war. Selbstverständlich kann man auch die Inversionsprodukte der in den Extrakten enthaltenen Kohlenhydrate auf Traubenzucker und auf Fruktose untersuchen; doch liegt auf der Hand, daß diese Untersuchung unnötig ist, falls es sich um Extrakte handelt, welche Rohrzucker enthalten.

Wir haben dieses Verfahren, mit dessen Hilfe sich feststellen läßt, welche Glukosen an der Konstitution der in den Extrakten enthaltenen Kohlenhydrate beteiligt sind, auf eine beträchtliche Anzahl von Samen angewendet. Gleichzeitig wurden letztere auf Rohrzucker untersucht, dessen Isolierung und Nachweis mit Hilfe der in unserem Laboratorium ausgearbeiteten Methoden meistens leicht gelingt. Aus einigen Objekten haben wir auch die bei der Hydrolyse Galaktose liefernden Kohlenhydrate, welche in den Extrakten sich vorfanden, zu isolieren gesucht; doch konnten wir dabei wegen der oben schon erwähnten Schwierigkeiten nicht zu ganz befriedigenden Resultaten gelangen.

Wir stellten uns ferner die Aufgabe, unsere Kenntnisse über die in den Samen enthaltenen Hemicellulosen zu erweitern. Stoffe solcher Art treten bekanntlich in den Zellwänden der Kotyledonen oder des Endosperms fettarmer, stärkemehlfreier Samen oft in bedeutender Quantität auf. Einige Beobachtungen zeigten uns aber, daß auch die Kerne sehr fettreicher Samen, trotzdem daß sie in Form von Fett eine sehr große Menge von stickstofffreiem Reservematerial einschließen, auch noch Hemicellulosen enthalten, allerdings nur in geringer Quantität. Wir hielten es für wünschenswert, bei einigen Samen solcher Art diese Hemicellulosen näher zu untersuchen. Bei den gleichen Samen untersuchten wir, um einen Überblick über die stickstofffreien Reservestoffe der Kerne zu erhalten, auch die darin sich vorfindenden wasserlöslichen Kohlenhydrate.

Der zweite Teil unserer Arbeit hatte die in den Samenschalen enthaltenen Kohlenhydrate zum Gegenstande. Der schlechthin als die Schale bezeichnete Teil des Samens besteht bekanntlich entweder aus der Samenschale oder aus der Fruchtschale; die Entscheidung darüber kann in manchen Fällen nur durch das Studium der Entwicklung des Samens gegeben werden. Es schien angezeigt, neben Samenschalen auch einige Fruchtschalen zu untersuchen, wobei noch darauf hinzuweisen ist, daß bei den Cerealienkörnern die Samenschale und die Fruchtschale miteinander verwachsen sind und demnach nicht getrennt untersucht werden konnten. In unserem Laboratorium ist früher schon eine Anzahl von Samen- und Fruchtschalenarten nicht nur auf Hemicellulosen untersucht worden, sondern es wurde auch bei einigen dieser Objekte festgestellt, welche Glukosen bei Hydrolyse der neben den Hemicellulosen sich vorfindenden Cellulosen entstanden. Wir betrachteten es jetzt als unsere Aufgabe, diese Untersuchungen nicht nur durch Heranziehung neuer Objekte, sondern auch durch neue Versuche, z. B. durch Ausführung von Pentosanbestimmungen, zu ergänzen und zu erweitern.

Wie aus den im vorigen gemachten Angaben hervorgeht, schließen sich die Untersuchungen, deren Resultate wir im folgenden mitteilen, in mehrfacher Beziehung an Arbeiten an, die in unserm Laboratorium früher zur Ausführung gelangt sind. Dies wird auch aus den nachfolgenden Darlegungen ersichtlich werden; denn wir werden an verschiedenen Stellen nach Mitteilung der jetzt erhaltenen Versuchsergebnisse diejenigen, zu denen die früheren Arbeiten führten, kurz reproduzieren.

Wir hielten es für ein erstrebenswertes Ziel, bei einer größeren Anzahl von Samen die in den Kernen und in den Schalen enthaltenen Kohlenhydrate so vollständig zu untersuchen, daß sich ein Überblick über dieselben gewinnen ließ. Es liegen von früher her schon zahlreiche Einzelangaben über die in den Samen sich findenden Kohlenhydrate vor; aber es fehlt unseres Wissens fast ganz an Untersuchungen, aus deren Resultaten sich ersehen läßt, welche Kohlenhydrate in den

gleichen Samen nebeneinander enthalten sind und in welchen Quantitäten dieselben auftreten; darüber Kenntnisse zu besitzen, liegt aber ohne Zweifel im Interesse der Pflanzenphysiologie.

Wir verwendeten für unsere Untersuchungen nur Samen von Kulturgewächsen. Welche Gründe uns dazu bestimmten, ist leicht ersichtlich. Die Samen solcher Gewächse sind ohne Schwierigkeit in größerer Quantität zu beschaffen; auch sind die bei ihrer Untersuchung erhaltenen Resultate nicht nur für die Pflanzenphysiologie, sondern auch für die Ernährungslehre von Interesse. Allerdings gehören zu den von uns untersuchten Samenarten auch solche, die nicht als Nahrungsmittel für Menschen oder für Tiere verwendet werden.

Wir haben hier noch zu erwähnen, daß bei einigen Versuchen Herr G. Trier uns Hilfe leistete, wofür wir ihm unsern Dank aussprechen.

Mitteilungen über einen Teil der Resultate, die wir in unseren Versuchen erhielten, sind in der Inauguraldissertation von Ch. Godet (Zürich 1909) zu finden.

### I. Die in den Kernen der Samen enthaltenen Kohlenhydrate.

Die für unsere Untersuchungen verwendeten Samenarten konnten zum Teil trocken entschält werden, zum Teil mußte man sie, um das Entschälen bequem vornehmen zu können, in Wasser aufquellen lassen;<sup>1)</sup> wir ließen sie dann, um das Eintreten anderweitiger Veränderungen möglichst zu verhüten, nur solange in Wasser liegen, als durchaus nötig war. Fettreiche Kerne wurden, ehe wir sie auf wasserlösliche Kohlenhydrate usw. untersuchten, zuvor mit Hilfe von Äther entfettet; diese Operation mußte auch vorgenommen werden, um die Kerne fein zerreiben zu können.

<sup>1)</sup> In manchen Fällen finden sich unter den harten Samenschalen als Umhüllung der Kerne noch feine Häute vor; auch diese wurden vor Untersuchung der Kerne entfernt. Zuweilen gehören diese feinen Häute nicht zur Samenschale; so sind z. B. die Kerne der Samen von *Pinus Cembra* von feinen braunen Häuten umhüllt, die von den Botanikern für die Reste des Nucleargewebes oder Knospenkerns erklärt werden.

Da bei Samenkörnern von geringer Größe das Entschälen große Mühe verursacht, so haben wir in einer Anzahl von Fällen für die Untersuchung auf wasserlösliche Kohlenhydrate unentschälte Samen verwendet. Das Vorhandensein der Schalen war hier nicht von Nachteil. Denn alle bis jetzt von uns untersuchten Samenschalen enthielten wasserlösliche Kohlenhydrate nur in äußerst geringer Quantität; findet man also in einer Samenart wasserlösliche Kohlenhydrate in beträchtlicher Menge vor, so darf man annehmen, daß dieselben, wenn nicht ganz ausschließlich, so doch zum allergrößten Teile den Kernen angehören.

Da bei Untersuchung der von uns als Versuchsobjekte benutzten Samen vielfach Wasserextrakte verwendet wurden, so wollen wir gleich hier über die Darstellung dieser Extrakte einige Worte sagen. Falls der Samen kein Stärkemehl enthielt, so behandelten wir ihn, nachdem er fein zerrieben, in der Regel auch entfettet worden war, mit Wasser von ca. 90° C. (das Erwärmen wurde im Wasserbade vorgenommen). Doch ließen wir das Wasser nur kurze Zeit, höchstens eine halbe Stunde, bei dieser Temperatur auf das Versuchsobjekt einwirken; nach dem Abfiltrieren wurde dann mit kaltem Wasser nachgewaschen. Stärkemehlhaltige Objekte extrahierten wir, um die Bildung von Kleister zu verhüten, nur bei einer wenig über 50° C. liegenden Temperatur mit Wasser.

Die nachfolgenden Mitteilungen über die Ergebnisse unserer Untersuchungen teilen wir in Abschnitte, deren Überschriften aus den Namen der darin besprochenen Stoffe und Stoffgruppen bestehen.

#### A. Monosaccharide.

Man nimmt an, daß die ungekeimten Samen Monosaccharide (Penta- und Hexaglukosen) nicht enthalten. Dieser Annahme entspricht das Ergebnis unserer Versuche, für welche wir die Samen von

Arve, *Pinus Cembra* L.,

Gelbe Lupine, *Lupinus luteus* L.,

Blaue Lupine, *Lupinus angustifolius* L.,

Sojabohne, *Soja hispida* Mönch,

Kürbis, *Cucurbita Pepo* L.,  
Hasel, *Corylus avellana* L.,  
Mandel, *Amygdalis communis* L.,  
Wallnuß, *Juglans regia* L.,  
Rotbuche, *Fagus silvatica* L.,  
Ricinus, *Ricinus communis* L.,  
Kohlrübe, *Brassica Napus* L.,  
Weißer Senf, *Sinapis alba* L.

als Objekte verwendeten. Diese Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß wir die zerkleinerten Samen mit warmem Wasser extrahierten und die Extrakte, nachdem sie von den durch Bleiessig fällbaren Substanzen befreit worden waren, in geeigneter Weise mit Fehlingscher Lösung erhitzen; wir erhielten dabei in keinem Falle eine Ausscheidung von Kupferoxydul. Daraus ergibt sich, daß nicht nur Monosaccharide, sondern auch Maltose, deren Vorkommen in ungekeimten Samen hin und wieder behauptet worden ist, in unseren Untersuchungsobjekten fehlten.

### B. Rohrzucker.

Die große Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzensamen ist durch die in unserem Laboratorium früher ausgeführten Untersuchungen<sup>1)</sup> schon bewiesen worden; es handelte sich daher jetzt nur darum, noch einige der für unsere Versuche verwendeten Samenarten auf Rohrzucker zu untersuchen. Zur Isolierung dieser Zuckerart ist bei den in unserem Laboratorium ausgeführten Arbeiten früher vorzugsweise das von E. Schulze und Th. von Seliwanoff<sup>2)</sup> angegebene Verfahren benutzt worden; später diente für den gleichen Zweck die vor einigen Jahren von E. Schulze<sup>3)</sup> beschriebene einfachere

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XX, S. 511, und Bd. XXVII, S. 267.

<sup>2)</sup> Landwirtsch. Versuchsstationen, Bd. XXXIV, S. 403. Wie man bei Darstellung des Rohrzuckers aus den Strontianniederschlägen am besten verfährt, ist in den in der vorhergehenden Anmerkung zitierten Abhandlung angegeben worden.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. LII, S. 404. Es sei hier noch erwähnt, daß man bei Anwendung dieses Verfahrens stets nur einen Teil des im Untersuchungsobjekt enthaltenen Rohrzuckers gewinnt; im Rückstande findet sich stets noch Rohrzucker vor.

Methode. Mit Hilfe dieses Verfahrens haben wir jetzt noch Rohrzucker aus den entschälten Samen von *Castanea sativa*, *Aesculus hippocastanum*, *Fagus sylvatica*, *Ricinus communis*, *Juglans regia* und *Amygdalus communis* dargestellt,<sup>1)</sup> wobei wir noch darauf hinweisen, daß in einigen dieser Samenarten der Rohrzucker früher schon nachgewiesen worden war.

Zur Identifizierung des durch Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist gereinigten Rohrzuckers dienten jetzt, wie früher,<sup>2)</sup> außer seinen Reaktionen (Verhalten gegen Resorcin und Salzsäure, gegen Fehlingsche Lösung und gegen Invertase) sein spezifisches Drehungsvermögen. Zur Bestimmung des letzteren diente ein Soleil-Ventzkescher Polarisationsapparat.<sup>3)</sup> Wir erhielten dabei folgende Resultate:

#### Präparat aus *Castanea sativa*.

Eine wässerige Lösung, die in 10 ccm 1,0 g Substanz enthält, drehte bei 20° C. im 200 mm-Rohr 38,7° nach rechts; demnach ist  $[\alpha]^D = + 66,6^\circ$ .

#### Präparat aus *Aesculus hippocastanum*.

Eine wässerige Lösung, die in 10 ccm 0,40 g Substanz enthält, drehte bei 20° C. im 200 mm-Rohr 15,5° nach rechts; demnach ist  $[\alpha]^D = + 66,6^\circ$ .

#### Präparat aus *Fagus sylvatica*.

Eine wässerige Lösung, die in 10 ccm 0,80 g Substanz enthält, drehte bei 21° C. im 200 mm-Rohr 31,1° nach rechts; demnach ist  $[\alpha]^D = + 66,9^\circ$ .

<sup>1)</sup> Auch bei Anwendung auf diese Objekte bewährte sich das von E. Schulze beschriebene Abscheidungsverfahren. Nicht ganz leicht war es, aus den Samen von *Aesculus hippocastanum* Rohrzucker zu isolieren, da neben demselben eine in heißem 95%igen Alkohol lösliche Substanz anderer Art in bedeutender Quantität vorhanden war. Durch Zusatz von absolutem Alkohol zu den weingeistigen Extrakten konnte jedoch diese Substanz nach und nach entfernt werden; aus den auf diesem Wege gereinigten Lösungen konnte schließlich Rohrzucker in Krystallen gewonnen werden.

<sup>2)</sup> Wir verweisen auf die oben zitierten Abhandlungen.

<sup>3)</sup> Die Grade dieses Apparates sind mit 0,344 zu multiplizieren, um sie in Grade der Kreisteilung zu verwandeln.



### Präparat aus *Ricinus communis*.

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,90 g Substanz enthält, drehte bei 20° C. im 200 mm-Rohr 34,9° nach rechts; demnach ist  $[\alpha]^D = + 66,7^\circ$ .

### Präparat aus *Juglans regia*.

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 1,0 g Substanz enthält, drehte bei 21° C. im 200 mm-Rohr 38,6° nach rechts; demnach ist  $[\alpha]^D = + 66,4^\circ$ .

### Präparat aus *Amygdalis communis*.

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,3655 g Substanz enthält, drehte bei 20° C. im 200 mm-Rohr 14,0° nach rechts; demnach ist  $[\alpha]^D = + 65,9^\circ$ .

Für reinen Rohrzucker ist bekanntlich  $[\alpha]^D = + 66,5^\circ$ ; die von uns gefundenen Werte stimmen also gut auf diese Zuckerart. Es sei noch bemerkt, daß der von uns aus den Samen dargestellte Rohrzucker stets harte, stark süß schmeckende Krystalle bildete.

Im folgenden zählen wir die Pflanzen auf, aus deren Samen in unserem Laboratorium Rohrzucker dargestellt worden ist.

- Fichte, *Picea excelsa*, Link,
- Arve, *Pinus Cembra* L.,
- Seekiefer, *Pinus maritima* Lamarck,
- Weizen, *Triticum vulgare* Villars,
- Roggen, *Secale cereale* L.,
- Hafer, *Avena sativa* L.,
- Buchweizen, *Fagopyrum esculentum* Moench,
- Erbse, *Pisum sativum* L.,
- Wicke, *Vicia sativa* L.,
- Ackerbohne, *Vicia Faba* L.,
- Gemeine Schminkebohne, *Phaseolus vulgaris* L.,
- Schminkebohne, *Phaseolus multiflorus* Lamarck,
- Erdnuß, *Arachis hypogaea* L.,
- Sojabohne, *Soja hispida*, Moench,
- Hanf, *Cannabis sativa* L.,
- Sonnenblume, *Helianthus annuus* L.,

Kürbis, *Cucurbita Pepo* L.,  
 Ricinus, *Ricinus communis* L.,  
 Rotbuche, *Fagus silvatica* L.,  
 Walnuß, *Juglans regia* L.,  
 Hasel, *Corylus avellana* L.,  
 Mandel, *Amygdalis communis* L.,  
 Edelkastanie, *Castanea sativa* Miller,  
 Roßkastanie, *Äsculus hypocaustanum* L.,  
 Kaffee, *Coffea arabica* L.

Von den von uns auf Rohrzucker untersuchten Samen waren diejenigen der Lupinen die einzigen, aus denen die genannte Zuckerart nicht isoliert werden konnte, doch muß es trotz dieses negativen Resultates für möglich erklärt werden, daß auch die genannten Samen Rohrzucker enthielten, aber nur in so kleiner Menge, daß die Isolierung nicht gelang. Zu erwähnen ist noch, daß wir auch aus einem Muster der Samen von *Phaseolus vulgaris* keinen Rohrzucker darstellen konnten; ein anderes Muster der gleichen Samenart lieferte aber Rohrzucker (es ist daher wahrscheinlich, daß bei dem zuerst untersuchten Muster das Resultat nur deshalb negativ war, weil dasselbe die genannte Zuckerart nur in sehr geringer Menge enthielt).

Rohrzucker findet sich also in den Pflanzensamen in sehr großer, wahrscheinlich sogar in fast allgemeiner Verbreitung vor. Doch ist der Rohrzuckergehalt der Samen nicht bedeutend, in manchen Fällen ohne Zweifel nur sehr gering. Die quantitative Bestimmung des Rohrzuckers in den Samen ist mit Schwierigkeiten verbunden, weil neben ihm noch andere wasserlösliche invertierbare Kohlenhydrate sich vorfinden. Aus der Ausbeute, die man bei Abscheidung der genannten Zuckerart aus den Samen erhält, läßt sich ein sicherer Schluß auf ihren Rohrzuckergehalt nicht machen, weil die Darstellung nicht ohne bedeutende Substanzverluste auszuführen ist. Die Ausfällung des Zuckers durch Strontiumhydroxyd nach der oben erwähnten Vorschrift ist keine vollständige; erhitzt man bei Anwendung des zweiten der oben genannten Verfahren die fein zerriebenen Samen mit absolutem oder mit 95%igem Alkohol auf 50°, so geht der Zucker nur zum Teil in Lösung, wie wir in einigen

Fällen bestimmt nachgewiesen haben; selbstverständlich kristallisiert auch der Zucker aus den nach diesen Verfahren erhaltenen Lösungen nicht vollständig aus.

In den entschälten Samen von *Pinus Cembra*, welche eine relativ hohe Ausbeute an Rohrzucker gaben, aber andere wasserlösliche Kohlenhydrate allem Anschein nach nur in geringer Menge enthielten, versuchten E. Schulze und O. Hiestand<sup>1)</sup> den Rohrzuckergehalt approximativ zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden die entfetteten, sehr fein zerriebenen Kerne zweimal mit kochendem 95%igem Alkohol extrahiert. Der Extrakt wurde der Destillation unterworfen, der dabei verbliebene Rückstand mit Wasser behandelt, die in geeigneter Weise gereinigte Lösung unter Befolgung der für die Inversion des Rohrzuckers gegebenen Vorschrift kurze Zeit mit Salzsäure erhitzt, dann zur Glukosebestimmung mit Fehlingscher Lösung verwendet. Aus dem dabei erhaltenen Resultat berechnete sich für die Trockensubstanz der Kerne ein Rohrzuckergehalt von ca. 6%. Diese Zahl kann etwas zu hoch sein; denn auch die neben Rohrzucker noch vorhandenen löslichen Kohlenhydrate können etwas Glukose geliefert haben. Da aber diese Kohlenhydrate wahrscheinlich nur partiell in den alkoholischen Extrakt übergegangen und bei dem kurzen Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wahrscheinlich auch nur partiell invertiert worden sind, so ist doch der jener Zahl anhaftende Fehler vielleicht nur gering. Die Kerne von *Pinus Cembra* gehörten, wie oben schon erwähnt, zu denjenigen Samen, die eine relativ hohe Ausbeute an Rohrzucker lieferten. In anderen von uns untersuchten Samen war der Rohrzuckergehalt ohne Zweifel viel geringer. Dies geht auch aus den Zahlen hervor, die weiter unten für den Gehalt der entschälten Samen an «wasserlöslichen stickstofffreien Stoffen» angegeben sind. Der Gehalt an solchen Stoffen betrug bei einigen Samen nur 3—4%. Da nun aber zu diesen wasserlöslichen Stoffen auch noch andere Kohlenhydrate, sowie organische Säuren gehören, so kann der Rohrzuckergehalt der betreffenden Samen nur gering gewesen sein.

<sup>1)</sup> Landwirtschaftliche Versuchsstationen, Bd. LXVII, S. 76.

### C. Wasserlösliche, bei der Hydrolyse Galaktose liefernde Kohlenhydrate.

Kohlenhydrate, bei deren Hydrolyse Galaktose entsteht, liefern bei der Oxydation durch Salpetersäure Schleimsäure; dies kann, wie schon in der Einleitung gesagt worden ist, zu ihrem Nachweis dienen. Die Prüfung der wässerigen Samenextrakte auf Kohlenhydrate solcher Art führten wir in folgender Weise aus: der Extrakt wurde mit Bleiacetat in schwachem Überschusse versetzt, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mittels Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und sodann zum Sirup eingedunstet. Diesem Sirup setzten wir so viel Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,15 zu, daß auf 1 g Trockensubstanz ungefähr 12 ccm solcher Säure kamen. Die dabei erhaltene Lösung wurde sodann in gelinder Wärme auf mindestens  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens eingedunstet und hierauf einige Tage lang der Ruhe überlassen. Hatte sich Schleimsäure abgeschieden, so wurde dieselbe nach Zusatz von Wasser abfiltriert und mit Wasser gewaschen, hierauf in einer möglichst geringen Menge von Natronlauge gelöst. Nachdem sie aus dieser Lösung durch Zusatz von Salpetersäure wieder abgeschieden worden war, wurde sie getrocknet und auf ihren Schmelzpunkt untersucht. Bekanntlich schwankt der Schmelzpunkt der Schleimsäure von 206—216°. <sup>1)</sup> Wenn aber ein in der oben beschriebenen Weise erhaltenes Produkt nicht nur einen innerhalb jener Grenzen liegenden Schmelzpunkt besitzt, sondern auch aus feinen, in Wasser und in verdünnter Salpetersäure sehr wenig, in verdünnter Natronlauge leicht löslichen Krystallen besteht, so kann dasselbe doch für Schleimsäure erklärt werden. Aus dem Entstehen dieser Säure darf man aber auf das Vorhandensein eines bei der Hydrolyse Galaktose liefernden Kohlenhydrats in dem bezüglichen Extrakte schließen; denn in den Organismen ist bis jetzt keine andere bei der Oxydation Schleimsäure liefernde Glukose gefunden, als Galaktose. Es ist aber darauf aufmerksam zu machen, daß in einigen Fällen die Galaktose unter den Inversionsprodukten der in den Samen enthaltenen Kohlenhydrate nicht bloß durch die Schleimsäure-

<sup>1)</sup> Manche Autoren geben sogar noch etwas größere Schwankungen an.

bildung, sondern auch durch Isolierung in Krystallform usw. nachgewiesen worden ist.

Im folgenden nennen wir die Pflanzen, bei deren Samen die in der beschriebenen Weise ausgeführte Prüfung auf Schleimsäure ein positives Ergebnis hatte; wir nehmen in die Tabelle aber auch die Gewächse auf, deren Samen früher schon in unserem Laboratorium mit dem gleichen Resultate untersucht worden sind.

- Fichte, *Picea excelsa* Link,
- Arve, *Pinus Cembra* L.,
- Seekiefer, *Pinus maritima* Lamarck,
- Kiefer, *Pinus silvestris* L.,
- Gelbe Lupine, *Lupinus luteus* L.,
- Blaue Lupine, *Lupinus angustifolius* L.,
- Gemeine Schminkebohne, *Phaseolus vulgaris* L.,
- Schminkebohne, *Phaseolus multiflorus* Lamarck,
- Sojabohne, *Soja hispida* Moench,
- Rotklee, *Trifolium pratense* L.,
- Espartete, *Onobrychis sativa* Lamarck,
- Wicke, *Vicia sativa* L.,
- Ackerbohne, *Vicia Faba* L.,
- Erbse, *Pisum sativum* L.,
- Weißer Senf, *Sinapis alba* L.,
- Kohlrübe, *Brassica Napus* L.,
- Kürbis, *Cucurbita Pepo* L.,
- Ricinus, *Ricinus communis* L.,
- Hasel, *Corylus avellana* L.,
- Mandel, *Amygdalis communis* L.,
- Spörgel, *Spergula arvensis* L.,
- Edelkastanie, *Castanea sativa* Miller.

Auch ein in der oben beschriebenen Weise aus dem Embryo des Weizenkorns dargestellter Extrakt lieferte nach dem Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure Schleimsäure in reichlicher Menge. Das Entstehen dieser Säure ist auf den Gehalt dieses Embryos an Melitose (Raffinose) zurückzuführen.

Von allen durch uns untersuchten Samen waren es nur diejenigen von *Fagus silvatica* und *Juglans regia*, deren wässerige

Extrakte beim Erhitzen mit Salpetersäure keine Schleimsäure lieferten. Die von uns erhaltenen Versuchsergebnisse führen im Verein mit den früher schon von Müntz<sup>1)</sup> gemachten Angaben zu der Schlußfolgerung, daß wasserlösliche Kohlenhydrate, bei deren Hydrolyse Galaktose entsteht, in den Samen in sehr großer Verbreitung vorkommen; sie stehen in dieser Beziehung allem Anschein nach nicht hinter dem Rohrzucker zurück. Manche der von uns untersuchten Samen, z. B. diejenigen von *Pinus Cembra* und *Cucurbita Pepo*, lieferten nur sehr wenig Schleimsäure; bedeutender war die Schleimsäuremenge bei den Leguminosen, bei *Sinapis alba*, sowie bei einigen Coniferen.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, ist die Isolierung dieser bei der Hydrolyse Galaktose liefernden Kohlenhydrate, insbesondere ihre Trennung vom Rohrzucker, mit Schwierigkeiten verbunden; unsere Kenntnisse über diese Stoffe sind daher noch sehr lückenhaft. Man hat aus den Samen bisher nur ein solches Kohlenhydrat, nämlich die Melitose oder Raffinose,  $C_{18}H_{32}O_{16}$ , in Krystallen rein dargestellt; ein anderes, nämlich die Lupeose, wurde nicht krystallisiert erhalten, ist aber doch wahrscheinlich eine einheitliche Substanz, letzteres kann für andere aus den Samen dargestellte Substanzen solcher Art nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit behauptet werden. Auch einige von uns ausgeführte Versuche, für die wir Samen, deren wässrige Extrakte relativ viel Schleimsäure geliefert hatten, verwendeten, führten insofern nicht zu befriedigenden Resultaten, als die dabei erhaltenen Produkte nicht mit Bestimmtheit für homogen erklärt werden konnten. Wir teilen diese Resultate trotzdem im folgenden mit, weil sie eine Stütze für die Annahme bilden, daß die von den Wasserextrakten der bezüglichen Samen gelieferte Schleimsäure in der Tat Kohlenhydraten entstammte. Zugleich machen wir noch kurze Angaben über die früher in unserem Laboratorium aus Samen zur Abscheidung gebrachten Substanzen gleicher Art. Zuvor aber sind einige Worte über die dabei benutzten Untersuchungsmethoden zu sagen. Die eine dieser Methoden

<sup>1)</sup> In betreff der von Müntz gemachten Befunde verweise ich auf Czapeks Biochemie, Bd. II.

besteht darin, daß man einen mit heißem verdünntem Weingeist hergestellten Samenextrakt nach der von E. Schulze und Th. v. Seliwanoff (loc. cit.) gegebenen Vorschrift mit Strontiumhydroxyd kocht, den dabei erhaltenen Niederschlag mit Kohlensäure zersetzt, die vom Strontiumcarbonat abfiltrierte Lösung zum Sirup eindunstet und letzteren wiederholt mit 95%igem Alkohol auskocht.<sup>1)</sup> Der im Sirup enthaltene Rohrzucker wird durch diese Behandlung wenigstens zum größten Teil entfernt, während andere, in heißem Alkohol schwerer lösliche Kohlenhydrate zurückbleiben. Man sucht letztere zu reinigen, indem man sie aus ziemlich konzentrierter wässriger Lösung durch Alkohol fällt; es ist zweckmäßig, diese Reinigungsoperation mehrmals zu wiederholen.<sup>1)</sup> Ein zweites Verfahren besteht darin, daß man den mit heißem verdünntem Weingeist aus den Samen hergestellten Extrakt eindunstet, den Verdampfungsrückstand mit Wasser behandelt und sodann Bleiessig in schwachem Überschuß zusetzt. Dem Filtrat vom Bleiniederschlag fügt man noch etwas Bleiessig, dann Ammoniakflüssigkeit zu. Der dadurch hervorgebrachte weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, dann in Wasser verteilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei durch Filtration getrennte Lösung wird zum Sirup eingedunstet, letzterer sodann so behandelt, wie es oben für den bei Zerlegung des Strontiumniederschlags erhaltenen Sirup angegeben worden ist. Die in dieser Weise erhaltenen Kohlenhydrate bildeten nach dem Trocknen im Exsikkator zerreibliche Massen, die in der Regel nur wenig gefärbt, zuweilen fast ganz weiß waren. Sie schmeckten fade oder ganz schwach süßlich, und lösten sich leicht in kaltem Wasser; alle diese Lösungen erwiesen sich im Polarisationsapparat als stark rechtsdrehend und reduzierten nach dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure die Fehlingsche Lösung. Beim Verbrennen verhielten diese Substanzen sich wie Kohlenhydrate. Über die aus den verschiedenen Samen dargestellten Produkte solcher Art sind noch folgende Angaben zu machen:

<sup>1)</sup> Wie man diese Operationen auszuführen hat, ist in dieser Zeitschrift, Bd. XX, S. 511, und Bd. XXVII, S. 267, eingehend beschrieben worden.

1. Melitose (Raffinose)  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$  wurde von E. Schulze und S. Frankfurt<sup>1)</sup> aus dem Embryo des Weizenkornes unter Anwendung des Strontianverfahrens dargestellt. Der bei Zerlegung des Strontianniederschlages erhaltene Sirup wurde mehrmals mit kochendem 95%igem Alkohol behandelt, um den darin enthaltenen Rohrzucker soweit wie möglich zu entfernen. Aus dem dabei ungelöst gebliebenen Teile des Sirups konnte die Melitose ohne Schwierigkeit in Krystallen erhalten werden. Sie wurde durch Bestimmung ihres spezifischen Drehungsvermögens und der bei der Oxydation durch Salpetersäure entstandenen Schleimsäuremenge, später auch noch durch Bestimmung ihres Molekulargewichtes nach der kryoskopischen Methode<sup>2)</sup> sowie durch eine Krystallwasserbestimmung identifiziert. Daß die Melitose auch aus Baumwollsamensamen isoliert worden ist, wurde oben schon erwähnt.

2. Lupeose wurde von E. Schulze und E. Steiger<sup>3)</sup> aus den Samen von *Lupinus luteus*, von M. Merlis<sup>4)</sup> aus den Samen von *Lupinus angustifolius* dargestellt. Sie konnte nicht krystallisiert erhalten werden; da aber die aus jenen Samen nach verschiedenen Methoden gewonnenen Präparate in den Eigenschaften und insbesondere im spezifischen Drehungsvermögen ( $[\alpha]^D = +138-139^\circ$ ) übereinstimmten, so darf man es doch für sehr wahrscheinlich erklären, daß die Lupeose eine einheitliche Substanz ist. Bei der Hydrolyse liefert sie Fruktose und Galaktose; die letztere Zuckerart konnte in Krystallen rein dargestellt werden. Aus der bei Oxydation der Lupeose mit Salpetersäure erhaltenen Schleimsäureausbeute (38%) ist zu schließen, daß die Hälfte der bei ihrer Hydrolyse entstehenden Produkte aus Galaktose besteht. Die bei Elementaranalyse eines bei 100° im Wasserstoffstrometrockneten Lupeosepräparates erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ; die Lupeose kann also ein Disaccharid sein. Doch scheint das Resultat, welches bei Untersuchung einer mit

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XX, S. 535.

<sup>2)</sup> Diese Bestimmung wurde erst vor kurzem von uns ausgeführt.

<sup>3)</sup> Landwirtschaftliche Versuchsstationen, Bd. XLI, S. 210.

<sup>4)</sup> Ebendasselbst, Bd. XLVIII, S. 419.



Schwefelsäure erhitzten Lupeoselösung im Polarisationsapparate erhalten wurde, dafür zu sprechen, daß bei ihrer Hydrolyse neben Fruktose und Galaktose noch eine dritte Glukose entsteht.<sup>1)</sup> Die Frage, ob ein Di- oder Trisaccharid vorliegt, bedarf also noch der näheren Untersuchung.

3. Kohlenhydrat aus den Samen von *Phaseolus vulgaris*. Wir untersuchten zwei Präparate dieses Kohlenhydrates, die aus zwei verschiedenen Mustern der genannten Samen dargestellt worden waren. Aus dem einen dieser beiden Muster konnte leicht Rohrzucker isoliert werden; das zweite lieferte keinen Rohrzucker (wahrscheinlich fand sich diese Zuckerart darin nur in so geringer Menge vor, daß ihre Darstellung nicht gelang). Aus dem letzteren Muster wurde das Kohlenhydrat nach dem oben beschriebenen Bleiverfahren dargestellt. Nachdem es durch mehrmaliges Ausfällen aus wässriger Lösung durch Alkohol gereinigt worden war, zeigte es folgende Eigenschaften: Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,3896 g Substanz enthielt, drehte bei 18° C. im 200 mm-Rohre 23,6° S. V. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]_D = + 104^\circ$ . Bei der Oxydation durch Salpetersäure lieferten 1,7548 g Substanz (wasserfrei) 0,3653 g oder 20,8% Schleimsäure,<sup>2)</sup> deren Schmelzpunkt bei 216° lag. Im Filtrat von der Schleimsäure konnte Zuckersäure nachgewiesen werden. Letztere wurde zuerst in das saure Kaliumsalz, dann in das Silbersalz übergeführt;<sup>3)</sup> 0,4130 g des letzteren Salzes (im Vakuumexsikkator getrocknet) lieferten beim Glühen 0,208 g = 50,4% Ag. (Die Theorie verlangt 50,9% Ag.)

Das zweite Präparat wurde nach dem Strontianverfahren aus Phaseolussamen dargestellt, die zuvor bei 50° C. mit

<sup>1)</sup> Wir verweisen auf die oben zitierte Abhandlung in den Landwirtschaftlichen Versuchsstationen, Bd. XLI.

<sup>2)</sup> Die Bestimmung der Schleimsäureausbeute geschah nach der von Tollens gegebenen Vorschrift.

<sup>3)</sup> Bei Ausführung dieser Operationen, sowie auch bei den später noch zum Nachweis der Zuckersäure gemachten Versuchen befolgten wir die von Tollens und Gans (Berichte d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXI, S. 2159) und von Tollens und Sohst (Liebig's Annalen d. Chemie, Bd. CCXLV, S. 1) gegebenen Vorschriften.

95%igem Alkohol extrahiert worden waren (bei dieser Extraktion war neben Phosphatiden usw. auch ein beträchtlicher Teil des in den Samen enthaltenen Rohrzuckers in Lösung gegangen). Der bei Verarbeitung des Strontiumniederschlages erhaltene Sirup wurde mehrmals mit heißem 95%igem Alkohol behandelt, um den darin noch enthaltenen Rohrzucker größtenteils zu entfernen; den dabei ungelöst gebliebenen Teil des Sirups lösten wir in Wasser und gossen die Lösung unter Umrühren in Alkohol. Das ausgefällte Kohlenhydrat wurde dann zur Reinigung noch mehrmals aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt; es bildete nach dem Trocknen im Exsikkator ein rein weißes, zerreibliches Pulver. Die Untersuchung im Polarisationsapparat ergab folgendes Resultat: Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,5572 g Substanz (wasserfrei) enthielt, drehte bei 18° C. im 200 mm-Rohr 36,0 S. V. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]_D^{18} = +111,1^\circ$ . Ferner gaben 2,1144 g Substanz (wasserfrei) bei der Oxydation durch Salpetersäure 0,4995 g = 23,6% Schleimsäure. Aus dem Filtrat von der Schleimsäure ließ sich eine kleine Menge von Zuckersäure in Form ihres sauren Kaliumsalzes zur Abscheidung bringen. Das daraus dargestellte Silbersalz gab beim Glühen 50,8% Ag (0,1613 g Substanz gaben 0,0820 g Ag).

Beide Präparate gaben mit Resorcin und Salzsäure sehr stark die Seliwanoffsche Reaktion. Wie man aus obigen Angaben sieht, besaß das zweite Präparat ein etwas größeres Drehungsvermögen und lieferte auch etwas mehr Schleimsäure als das erste; wahrscheinlich war das zweite Präparat, von dem wir eine größere Quantität zur Verfügung hatten, durch die öfter wiederholte Ausfällung mit Alkohol besser gereinigt worden als das erste. Sowohl im Drehungsvermögen, wie auch in bezug auf die Schleimsäureausbeute bleibt das zweite Präparat nicht viel hinter der Melitose zurück;<sup>1)</sup> da es nun, wie letztere, bei der Oxydation auch Zuckersäure lieferte und auch

<sup>1)</sup> Bei der Vergleichung ist zu beachten, daß die für unsere Präparate gemachten Zahlenangaben sich auf wasserfreie Substanz beziehen. Für wasserfreie Melitose berechnet sich ein spezifisches Drehungsvermögen von ca. 120° und eine Schleimsäureausbeute von 25—26%.

die Seliwanoffsche Reaktion gab, so muß es für möglich erklärt werden, daß nicht völlig reine Melitose vorlag. Unsere Versuche, das aus *Phaseolus* dargestellte Kohlenhydrat in weingeistiger oder in wässriger Lösung zur Krystallisation zu bringen, waren aber erfolglos, während man bekanntlich die Melitose leicht in Krystallform überführen kann (auch uns gelang dies mit Melitosepräparaten, die aus dem Embryo des Weizenkorns und aus Baumwollsamenskuchen dargestellt worden waren). Es ist also doch wohl das Wahrscheinlichste, daß hier ein der Melitose ähnliches, aber doch mit letzterer nicht identisches Trisaccharid vorlag.

4. Kohlenhydrat aus den Samen von *Phaseolus multiflorus*.<sup>1)</sup> Dieses Kohlenhydrat wurde mit Hilfe des Strontianverfahrens dargestellt. Bei Bestimmung seines spezifischen Drehungsvermögens wurde  $[\alpha]^D = + 110^\circ$  gefunden; bei der Oxydation durch Salpetersäure lieferte es etwas mehr als 25% Schleimsäure. Beide Angaben beziehen sich auf das bei 100° im Wasserstoffstrome getrocknete Kohlenhydrat. Wie man sieht, liegen die bei Untersuchung dieser Substanz erhaltenen Resultate denjenigen sehr nahe, die sich für das zweite Präparat des Kohlenhydrates aus *Phaseolus vulgaris* ergaben.

5. Kohlenhydrat aus den Samen von *Onobrychis sativa*. Die Darstellung dieses Kohlenhydrates geschah mit Hilfe des Bleiverfahrens. Durch mehrmalige Fällung mit Alkohol aus wässriger Lösung gereinigt, besaß das Kohlenhydrat folgende Eigenschaften: Es war sehr leicht löslich in Wasser, wenig löslich in 95%igem Weingeist. Es gab sehr stark die Seliwanoffsche Reaktion. Die Untersuchung im Polarisationsapparat gab folgendes Resultat: Eine wässrige Lösung, die in 20 ccm 0,4471 g Substanz (wasserfrei) enthielt, drehte bei 18° C. 16° S. V. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]^D = + 123^\circ$  (die Bestimmung kann nicht für sehr genau erklärt werden, weil die wässrige Lösung nicht farblos war). Zur Bestimmung der Schleimsäureausbeute wurden zwei Versuche ausgeführt: a) 1,5575 g Substanz (wasserfrei) gaben 0,4300 g = 27,7%

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XXVII. S. 278.

Schleimsäure; b) 1,8784 g Substanz (wasserfrei) gaben 0,5007 g = 26,6 % Schleimsäure, im Mittel wurden also 27,15 % Schleimsäure erhalten. Ein Versuch, aus der von der Schleimsäure abfiltrierten Lösung Zuckersäure zu gewinnen, gab ein negatives Resultat. Wir erhitzen daher noch ein Quantum von ca. 6 g des Kohlenhydrates mit einer etwas geringeren Salpetersäuremenge (auf 1 g Substanz 5 ccm Säure vom spezifischen Gewicht 1,15). Die durch Filtration von der Schleimsäure getrennte Flüssigkeit lieferte, als wir sie nach der Vorschrift von Tollens und Gans (loc. cit.) behandelten, ein schwer lösliches, im Aussehen mit saurem, zuckersaurem Kalium übereinstimmendes Salz. Das daraus mit Hilfe von Silbernitrat dargestellte Silbersalz gab bei der Analyse folgendes Resultat: 0,2352 g Substanz (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet) gaben beim Glühen 0,1190 g = 50,6 % Ag. (Die Theorie verlangt 50,9 % Ag.)

Auch dieses Kohlenhydrat kann Melitose, die durch kleine Beimengungen am Krystallisieren verhindert wurde, gewesen sein; doch ist es auch möglich, daß ein dem genannten Polysaccharid zwar ähnliches, aber doch mit ihm nicht identisches Kohlenhydrat vorlag. Daß dasselbe ein Trisaccharid war, muß nach den bei der Untersuchung erhaltenen Resultaten für sehr wahrscheinlich erklärt werden.

6. Kohlenhydrat aus den Samen von *Sinapis alba*. Dieses Kohlenhydrat wurde aus den zuvor entfetteten Samen nach dem Bleiverfahren dargestellt. Da es auch nach der Fällung durch Alkohol noch Beimengungen, die durch Phosphorwolframsäure fällbar waren, enthielt, so wurde seine wässrige, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit dem genannten Reagens in schwachem Überschusse versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat mit Barytwasser neutralisiert. Die von den unlöslichen Baryumverbindungen abfiltrierte Flüssigkeit wurde stark eingeengt und sodann in Alkohol gegossen, das dadurch zur Ausscheidung gebrachte Kohlenhydrat durch mehrmaliges Fälln mit Alkohol aus wässriger Lösung gereinigt. Nach dem Trocknen im Exsikkator bildete es eine wenig gefärbte, unkrystallinische, leicht zerreibliche Masse.

welche sehr stark die Seliwanoffsche Reaktion gab. Sie war leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Die Untersuchung des Produktes im Polarisationsapparate gab folgendes Resultat: Eine wässrige Lösung, die in 20 ccm 0,4634 g Substanz (wasserfrei) enthielt, drehte bei 18° C. 15° nach rechts; demnach ist  $[\alpha]^D = +113^\circ$  (die Bestimmung kann nicht für sehr genau erklärt werden, weil die Lösung nicht farblos war). Bei Bestimmung der Schleimsäureausbeute wurden folgende Zahlen erhalten: a) 2,1518 g Substanz (wasserfrei) gaben 0,6595 g = 30,7 % Schleimsäure; b) 1,9777 g Substanz (wasserfrei) gaben 0,6707 g = 33,2 % Schleimsäure (Schmelzpunkt 212°). Im Mittel wurden also 31,9 % Schleimsäure erhalten. Aus der von der Schleimsäure abfiltrierten Lösung konnte Zuckersäure nicht gewonnen werden. Wir erhitzen daher in einem neuen Versuche ca. 2 g des Kohlenhydrats mit einer geringeren Menge verdünnter Salpetersäure (5 g Säure auf 1 g Substanz). Aus der durch Filtration von der Schleimsäure getrennten Flüssigkeit konnte eine kleine Quantität von Zuckersäure in Form ihres sauren Kaliumsalzes gewonnen werden. Das aus diesem Salze mit Hilfe von Silbernitrat dargestellte zuckersaure Silber gab bei der Analyse folgendes Resultat: 0,1194 g Substanz gaben beim Glühen 0,0602 g = 50,4 % Ag.

Aus diesen Versuchsergebnissen ist zu schließen, daß das aus den Samen von *Sinapis alba* dargestellte Kohlenhydrat bei der Hydrolyse Galaktose und Traubenzucker lieferte; daß daneben auch Fruktose entstand, ist sehr wahrscheinlich, da jenes Kohlenhydrat sehr stark die Seliwanoffsche Reaktion gab. Man kann aber nicht annehmen, daß ein in seiner Konstitution der Melitose gleichendes Kohlenhydrat vorlag; denn ein solches Kohlenhydrat kann nur ca. 26 % Schleimsäure liefern, während wir mehr als 30 % Schleimsäure erhielten. Andererseits ist auch nicht anzunehmen, daß Lupeose vorlag, da letztere bei der Oxydation 38—39 % Schleimsäure liefert. Als möglich muß es aber bezeichnet werden, daß das aus *Sinapis alba* dargestellte Präparat ein Gemenge von Lupeose mit einem andern Kohlenhydrat war, bei dessen Oxydation keine Schleimsäure entstand.

### 7. Kohlenhydrat aus den Samen von *Picea excelsa*.<sup>1)</sup>

Dieses Kohlenhydrat wurde nach dem Strontianverfahren dargestellt und durch mehrmaliges Ausfällen mit Alkohol aus wässriger Lösung gereinigt; krystallisiert konnte es nicht erhalten werden. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildete es ein weißes Pulver, welches stark die Seliwanoffsche Reaktion gab. Bei Bestimmung seines spezifischen Drehungsvermögens in einer ca. 4 %igen wässrigen Lösung wurde  $[\alpha]^D = + 105,4^\circ$  gefunden (eine zweite Bestimmung mit einem noch einmal umgefällten Präparat gab fast die gleiche Zahl). Bei der Oxydation durch verdünnte Salpetersäure lieferte das Kohlenhydrat 29 % Schleimsäure.

Die aus den Samen dargestellten Stoffe, auf welche die im vorigen gemachten Angaben sich beziehen, konnten zwar mit Ausnahme der Melitose (Raffinose) nicht zum Krystallisieren gebracht werden; für die meisten dieser Stoffe ist es also fraglich, ob sie einheitliche Substanzen waren. Es kann aber nicht bezweifelt werden, daß alle diese Stoffe Kohlenhydrate waren; den Beweis dafür geben außer den für die einzelnen Präparate im vorigen gemachten Angaben die vorher über ihr allgemeines Verhalten gemachten Mitteilungen. Die Resultate unserer bezüglichen Versuche liefern also eine Stütze für die oben ausgesprochene Annahme, daß die von den Samenextrakten beim Erhitzen mit Salpetersäure gelieferte Schleimsäure aus Kohlenhydraten entstand, bei deren Hydrolyse Galaktose sich bildete.

Es sei hier noch erwähnt, daß vor kurzem N. Castoro<sup>2)</sup> aus den Samen von *Cicer arietinum* ein bei der Oxydation Schleimsäure lieferndes Kohlenhydrat darstellte, welches nach den von ihm gemachten Angaben der Lupeose ähnlich ist.

Endlich wollen wir noch darauf aufmerksam machen, daß Ritthausen<sup>3)</sup> aus den Samen der gelben Lupine eine von ihm als Galaktid bezeichnete Substanz isolierte, die nicht zu den Kohlenhydraten gerechnet werden kann, aber bei der Hy-

<sup>1)</sup> Landwirtschaftliche Versuchsstationen, Bd. LI, S. 94.

<sup>2)</sup> Nach einer Mitteilung in einer italienischen Zeitschrift.

<sup>3)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXIX, S. 896.

droyse 60% Galaktose lieferte. Wir haben diese Substanz aus den genannten Samen, bei Anwendung verschiedener Samenmuster im Gewichte von 1—2 Kilogramm bisher nicht gewinnen können; auch vermochte N. Merlis<sup>1)</sup> sie in den Samen der blauen Lupinen nicht nachzuweisen. Vermutlich war in den von uns untersuchten Samenmustern das Galaktid nur in so kleiner Menge enthalten, daß seine Isolierung nicht gelang. Die von uns dargestellten Lupeosepräparate können nicht durch Galaktid verunreinigt gewesen sein, da letzteres sich nach den Angaben Ritthausens leicht in Alkohol löst.

#### D. Wasserlösliche Mannane.

Zur Prüfung auf wasserlösliche Mannane dienten die in früher angegebener Weise dargestellten Wasserextrakte; sie wurden nach Entfernung der durch Bleiessig fällbaren Stoffe mit Hilfe von Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit, dann etwas eingeengt, hierauf mit so viel Schwefelsäure versetzt, daß sie ca. 3% dieser Säure enthielten, und nun einige Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten befreiten wir die Flüssigkeiten mittels Baryumhydroxyd von der Schwefelsäure und engten sie sodann im Wasserbade stark ein. Wir dunsteten diese Flüssigkeiten nun zum Sirup ein, erhitzten den letzteren mit verdünntem Weingeist und verwendeten für den Versuch nur den darin löslichen Teil des Sirups. Die Prüfung auf Mannose wurde in der Weise ausgeführt, daß wir Proben der Flüssigkeiten in der Kälte mit essigsauerm Phenylhydrazin versetzten. Das Resultat war in allen Fällen negativ; keine jener Flüssigkeiten lieferte eine aus dem Hydrason der Mannose bestehende Ausscheidung. Im folgenden nennen wir die Pflanzen, deren Samen für diese Versuche verwendet wurden:

Pinus Cembra,  
Lupinus luteus,  
Lupinus angustifolius,  
Soja hispida,  
Cucurbita Pepo,

<sup>1)</sup> Landwirtschaftliche Versuchsstationen, Bd. XLVIII, S. 419.

Ricinus communis,  
 Sinapis alba,  
 Corylus avellana,  
 Juglans regia,  
 Amygdalis communis,  
 Fagus silvatica,  
 Castanea sativa.

Auch ein Extrakt aus dem Embryo des Weizenkorns (*Triticum vulgare*) lieferte bei der Prüfung auf Mannose ein negatives Resultat.

#### E. Wasserlösliche Pentosane.

Die Prüfung der Wasserextrakte auf Pentosane verbanden wir mit einer quantitativen Bestimmung dieser Stoffe nach dem von Tollens beschriebenen Verfahren;<sup>1)</sup> die eingengten Extrakte wurden der Destillation mit Salzsäure unterworfen, das dabei erhaltene Furfurol mit Phloroglucin gefällt. Aus dem Gewicht des Phloroglucids berechneten wir, unter Benutzung der von Tollens mitgeteilten Tabelle, den Pentosangehalt des Extraktes. Die dabei erhaltenen Resultate, angegeben, mit nur zwei Ausnahmen, in Prozenten der Trockensubstanz der entschälten Samen, teilen wir im folgenden mit.

Pinus Cembra	sehr wenig
Lipinus luteus	0,64 %
Lupinus angustifolius	sehr wenig
Soja hispida	» »
Cucurbita Pepo	» »
Ricinus communis	0
Sinapis alba (nicht entschält)	0,89 %
Corylus avellana	sehr wenig
Juglans regia	0,51 %

<sup>1)</sup> Wir konnten bei Ausführung unserer Versuche die Angaben benutzen, die Tollens in seiner im Jahr 1907 in der Papierzeitung, Nr. 56, 60 und 61, erschienenen Abhandlung «Pentosen und Pentosane in ihren Beziehungen zur Papierfabrikation» gemacht hat. Die in dieser Abhandlung sich findenden Tabellen haben wir bei Berechnung der Resultate unserer Versuche zugrunde gelegt.



<i>Amygdalis communis</i>	sehr wenig
<i>Fagus silvatica</i>	0,32 ‰
<i>Castanea sativa</i>	0
<i>Brassica napus</i> (nicht entschält)	0,43 ‰
<i>Helianthus annuus</i>	0,75 ‰ <sup>1)</sup>

Aus vorstehenden Angaben ist zu ersehen, daß der Gehalt der von uns untersuchten Samen an löslichen Pentosanen meistens sehr gering war; zwei Objekte lieferten gar kein Furfurol, bei sechs anderen war die Furfurolmenge so klein, daß das daraus dargestellte Phloroglucid nicht gewogen wurde. Am größten war die Pentosanmenge bei *Sinapis alba*. Von den von uns untersuchten Leguminosensamen enthielten nur die Samen von *Lupinus luteus* eine bestimmbare Pentosanmenge, nämlich 0,64 ‰.

Auf die Frage, was für Pentosane vorhanden waren, läßt sich eine bestimmte Antwort nicht geben. Pentosen (Arabinose und Xylose), waren in den Extrakten nicht vorhanden; andernfalls würden diese Extrakte die Fehlingsche Lösung reduziert haben. Wir wollen aber darauf aufmerksam machen, daß das in den Samen von *Lupinus luteus* und von *Arachis hypogaea* nachgewiesene Vernin ein Glukosid ist, das sich wahrscheinlich von einer Pentose ableitet;<sup>2)</sup> es muß demnach für möglich erklärt werden, daß ein Teil des in unseren Versuchen erhaltenen Furfurols dem Vernin entstammte.

Es ist hier zu erwähnen, daß K. Andriik<sup>3)</sup> aus Melasseabfall-Lauge vor kurzem ein Pentosid, d. h. ein bei der Spaltung eine Pentose lieferndes Glukosid, dargestellt hat. Dasselbe gibt neben der Pentose als Spaltungsprodukt Guanin; es stimmt also in diesem Punkte mit dem Vernin überein. Die bei der Spaltung entstehende Pentose ist linksdrehend:  $[\alpha]^D$  wurde

<sup>1)</sup> Diese Zahl entnehmen wir einer von S. Frankfurt in unserem Laboratorium ausgeführten Arbeit. Landwirtschaftliche Versuchsstationen, Bd. XLIII, S. 173.

<sup>2)</sup> Wir verweisen auf die Arbeiten von E. Schulze u. N. Castoro in dieser Zeitschrift, Bd. XLI, S. 457 ff.

<sup>3)</sup> Chemiker Zeitung, 1909, Nr. 70, S. 637; vgl. auch diese Zeitung, Repert., 1907, S. 459.

= — 16,7° gefunden. Andrlik hebt hervor, daß dieses Pentosid nicht mit dem Vernin identisch ist.

Bei Berechnung der Pentosanmengen haben wir angenommen, daß das in unseren Versuchen erhaltene Furfurol ausschließlich von Pentosanen geliefert worden war; daß diese Annahme keine absolut sichere ist, soll hier nicht unerwähnt bleiben.

#### F. Der Gehalt der Kerne an wasserlöslichen stickstofffreien Stoffen.

Wie aus den im vorigen gemachten Angaben hervorgeht, enthielten die von uns untersuchten Samen neben Rohrzucker stets andere lösliche Kohlenhydrate; die Quantität dieser, meist wohl der Gruppe der Polysaccharide angehörenden Stoffe war ohne Zweifel in manchen Fällen größer als diejenige des Rohrzuckers. Durch das Vorhandensein solcher Stoffe wird die quantitative Bestimmung des Rohrzuckers erschwert, zuweilen sogar unmöglich gemacht. Man sollte aber denken, daß man den Gesamtgehalt der Samen an wasserlöslichen Kohlenhydraten aus der Glukosemenge berechnen könne, die in den mit Wasser oder mit verdünntem Weingeist hergestellten Samenextrakten nach dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure sich vorfindet. Doch gelangt man auf diesem Wege in der Regel nicht zu brauchbaren Resultaten, und zwar aus folgenden Gründen:<sup>1)</sup> 1. Für die Inversion der Polysaccharide ist im allgemeinen die Anwendung stärkerer Säuren und längeres Erhitzen erforderlich, als für die Inversion des Rohrzuckers. Da nun die sowohl aus dem Rohrzucker als aus vielen Polysacchariden bei der Hydrolyse entstehende Fruktose bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt wird, so findet sich in dem Zeitpunkte, in welchem die Inversion der im Extrakt vorhandenen Kohlenhydrate vollendet ist, die aus letzteren entstandene Glukose nicht mehr vollständig vor. Auch liegt es im Bereiche der Möglichkeit,

<sup>1)</sup>In betreff dieser Gründe kann auch auf die Abhandlung E. Schulzes: «Zur quantitativen Bestimmung der Kohlenhydrate» in der Chemikerzeitung. 1894, Nr. 29, verwiesen werden.

daß die Inversion von einem in seiner Wirkung entgegengesetzten Vorgange, nämlich von einer Reversion, in geringerem Grade begleitet ist; auch dieser Vorgang würde aber ein Defizit an Glukose bedingen. 2. Durch die gleiche Quantität verschiedener Glukosen wird aus Fehlingscher Lösung nicht die gleiche Kupfermenge reduziert; man kann also aus dem Resultat die Glukosemenge nur dann genau berechnen, wenn man weiß, was für Glukosen vorliegen; auch kann man bei Anwendung des Verfahrens auf ein Gemenge von zwei bekannten Glukosen zu einem richtigen Ergebnis nur dann gelangen, wenn man das Mengenverhältnis kennt, in welchem diese Glukosen zu einander stehen.

Wir haben uns bei dieser Sachlage darauf beschränkt, den Gehalt der Kerne an wasserlöslichen stickstofffreien Stoffen approximativ zu bestimmen, und zwar nach folgendem Verfahren: Ein in oben beschriebener Weise dargestellter wässriger Samenextrakt wurde auf ein bestimmtes Volumen gebracht; in abgemessenen Anteilen dieses Extraktes bestimmten wir sodann den Stickstoffgehalt nach Kjeldahls Verfahren, sowie den Gehalt an Trockensubstanz. Bei Ausführung der letzteren Bestimmung wurde die Flüssigkeit in einer gewogenen Platinschale eingedunstet, der Verdampfungsrückstand sodann auf heißem Sand in einem Vakuumexsikkator, in einigen Fällen auch im Luftbade, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, hierauf gewogen. Der nach Abrechnung der Aschenmenge und der stickstoffhaltigen Stoffe (berechnet aus dem Stickstoffgehalt durch Multiplikation mit dem Faktor 6) bleibende Teil der Trockensubstanz wurde als «wasserlösliche stickstofffreie Substanz» in Rechnung gestellt.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Zahlen sind zwar nicht frei von Versuchsfehlern,<sup>1)</sup> doch sind diese Fehler nicht

<sup>1)</sup> Es ist schwierig, den Trockensubstanzgehalt eines solchen Wasserextraktes ganz genau zu bestimmen, weil beim Eindunsten kleine Veränderungen vorgehen können (die dabei fast immer eintretende Bräunung des Extraktes deutet auf solche Veränderungen hin). Auch ist man nicht sicher, den Gehalt des Extraktes an stickstoffhaltigen Stoffen durch Multiplikation der darin vorgefundenen Stickstoffmenge mit dem Faktor 6 genau

von großer Bedeutung. Doppelbestimmungen, die in dem gleichen Extrakte ausgeführt wurden, gaben ziemlich gut übereinstimmende Zahlen.

Die in solcher Weise erhaltenen Resultate<sup>1)</sup> sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

	Gehalt der entschälten Samen an wasserlöslichen stickstoff- freien Stoffen.
Arve, <i>Pinus Cembra</i>	9,30 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Seekiefer, <i>Pinus maritima</i>	4,43 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Gelbe Lupine, <i>Lupinus luteus</i>	14,43 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Blaue Lupine, <i>Lupinus angustifolius</i>	16,57 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Gemeine Schminkebohne, <i>Phaseolus vulgaris</i>	10,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> <sup>2)</sup>
Sonnenblume, <i>Helianthus annuus</i>	7,64 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Kürbis, <i>Cucurbita Pepo</i>	2,95 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Buche, <i>Fagus silvatica</i>	10,05 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Ricinus, <i>Ricinus communis</i>	4,72 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Hasel, <i>Corylus avellana</i>	4,32 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Wallnuß, <i>Juglans regia</i>	5,27 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Mandel, <i>Amygdalis communis</i>	5,90 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Die Zahlen der vorstehenden Tabelle zeigen, daß der Gehalt an «wasserlöslichen stickstofffreien Stoffen» bei den von uns untersuchten Samenkernen große Verschiedenheiten aufwies. Am reichsten an solchen Stoffen waren die Kerne der Lupinensamen, was durch den hohen Lupeosegehalt dieser Objekte bedingt ist. Auch bei *Phaseolus vulgaris*, *Fagus silvatica* und *Pinus Cembra* war das Resultat ein relativ hohes. Die Kerne der zuerst genannten Samenart enthalten, wie aus den weiter oben gemachten Angaben zu ersehen ist, ein bei der Hydrolyse Galaktose lieferndes Kohlenhydrat in beträchtlicher Quantität; bei *Fagus silvatica* und *Pinus Cembra* war die Aus-

zu finden; ein diesem Umstande entspringender Fehler kann freilich nicht von großem Belang sein, da der Stickstoffgehalt der Extrakte fast stets nur gering ist.

<sup>1)</sup> In betreff der analytischen Belege zu diesen Bestimmungen verweisen wir auf die oben schon zitierte Inauguraldissertation von Ch. Godet.

<sup>2)</sup> Diese Bestimmung wurde in unserem Laboratorium von U. Pfenniger ausgeführt.

beute an Rohrzucker relativ hoch. Bei den übrigen Objekten liegen die Zahlen niedriger; hier fanden sich wahrscheinlich neben dem stets nachgewiesenen Rohrzucker andere wasserlösliche Kohlenhydrate nicht in bedeutender Quantität vor. Übrigens braucht kaum gesagt zu werden, daß die in der angegebenen Weise quantitativ bestimmten stickstofffreien Stoffe nicht ausschließlich Kohlenhydrate waren; ohne Zweifel fanden sich darunter stets auch organische Säuren, wahrscheinlich auch noch andere, dem Nachweis sich entziehende Substanzen vor. Doch kann kaum bezweifelt werden, daß in allen Fällen die «wasserlöslichen stickstofffreien Stoffe» zum größten Teil Kohlenhydrate waren.

### G. Hemicellulosen.

In Wasser unlösliche Kohlenhydrate, die außerhalb der Zellwandungen vorkommen, sind mit Ausnahme des Stärkemehls als Bestandteile von Pflanzensamen kaum bekannt. In den Zellwandungen der Samen findet man aber in großer Verbreitung Stoffe, die beim Erhitzen mit stark verdünnten Mineralsäuren in Lösung gehen und dabei Glukosen (Hexosen und Pentosen) liefern. Man pflegt diese Stoffe als Hemicellulosen zu bezeichnen. Sie finden sich nicht nur in den Samen- und Fruchtschalen, sondern auch in den Kernen der Samen vor. Von ihrem Vorkommen in den Schalen soll im zweiten Teile dieser Abhandlung die Rede sein; an dieser Stelle sind nur die in den Kernen sich findenden Stoffe dieser Art zu besprechen.

Reich an Hemicellulosen sind nach den in unserem Laboratorium früher ausgeführten Untersuchungen<sup>1)</sup> die stärke-mehlfreien und auch nicht viel Fett enthaltenden Kerne der Lupinensamen. Die Hemicellulosen finden sich hier vorzugsweise, vielleicht sogar ausschließlich, in den stark verdickten

<sup>1)</sup> Wir verweisen auf die von E. Schulze in dieser Zeitschrift, Bd. XIV, S. 227—273, Bd. XVI, S. 387—438, und Bd. XIX, S. 38—69, publizierten drei Abhandlungen «Zur Chemie der pflanzlichen Zellmembranen». In der ersten dieser Abhandlungen sind Untersuchungen beschrieben, die unter Mitwirkung von E. Steiger und W. Maxwell ausgeführt worden sind.

Zellwänden der Cotyledonen. Bei der Hydrolyse liefern sie viel Galaktose, daneben in geringerer Quantität Arabinose. Gegen stark verdünnte Mineralsäuren besitzen sie nur geringe Widerstandsfähigkeit. Daß sie während des Keimungsvorganges in Lösung gehen und daß sie als Reservestoffe dienen, ist mit Sicherheit nachgewiesen worden.<sup>1)</sup> Auch in stärkemehlhaltigen Leguminosensamen, z. B. in den Samen von *Vicia faba*, *Vicia sativa*, *Pisum sativum* und *Phaseolus vulgaris* sind Hemicellulosen vorhanden. Ferner sind im Endosperm vieler Samen Hemicellulosen, die bei der Hydrolyse Mannose liefern, nachgewiesen worden,<sup>2)</sup> z. B. in den Kaffeebohnen, in den Samen vieler Palmaceen, sowie in Samen von *Ruscus aculeatus* (Familie der Liliaceen<sup>3)</sup>). Auch in diesen Samen treten die Hemicellulosen meistens in bedeutender Quantität auf; neben Mannose liefern sie bei der Hydrolyse in der Regel noch andere Glukosen, z. B. Galaktose in geringerer Menge. Daß auch diese mannanhaltigen Hemicellulosen als Reservestoffe dienen, unterliegt keinem Zweifel.

Wie schon in der Einleitung erwähnt worden ist, machten wir die Beobachtung, daß auch die Kerne sehr fettreicher Samen, obwohl sie in Form von Fett ein sehr großes Quantum von stickstofffreiem Reservematerial einschließen, doch daneben noch Hemicellulosen enthalten. Dies veranlaßte uns, eine Anzahl solcher Samen auf die genannten Zellwandbestandteile zu untersuchen. Dies geschah in folgender Weise: Die mit Hilfe von Äther entfetteten, sehr fein zerriebenen Kerne wurden mit kalter 0,25%iger Natronlauge wiederholt extrahiert, bis der vom Rückstande durch Abhebern getrennte Extrakt beim Neutralisieren mit Essigsäure nur noch eine äußerst geringe Fällung gab. Der Rückstand wurde hierauf mit Wasser bis zum Verschwinden

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XXI, S. 392—411.

<sup>2)</sup> Untersuchungen über die bei der Hydrolyse in Mannose übergehenden Zellwandbestandteile sind zuerst von R. Reiss (Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXII [1889], S. 609, ausführlicher in den Landwirtschaftlichen Jahrbüchern, Bd. XVIII, S. 711—765) später auch in unserem Laboratorium (wir verweisen auf die in der Anmerkung 1 zitierten Abhandlung) ausgeführt worden.

<sup>3)</sup> Dieser Samen wurde von N. Castoro (Diese Zeitschrift, Bd. XLIX, S. 96) in unserem Laboratorium untersucht.

der alkalischen Reaktion, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen, schließlich im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Da dieser Rückstand fast immer noch Protein-  
stoffe in nicht unbeträchtlicher Quantität enthielt, so ließen wir in einigen Fällen auf die Behandlung mit 0,25%iger Natronlauge, die dann jedoch nicht so oft wiederholt wurde, noch eine Behandlung mit Trypsin<sup>1)</sup> folgen, es gelang dadurch noch einen Teil der Protein-  
stoffe zu entfernen. Bei stärkemehlhaltigen Samen ließen wir zur Entfernung dieses Bestandteils der Extraktion mit 0,25%iger Natronlauge eine in geeigneter Weise ausgeführte Behandlung mit Malzextrakt vorausgehen.

Die bei der Behandlung der zerriebenen Kerne mit den genannten Extraktionsmitteln verbliebenen Rückstände gaben fast ohne Ausnahme beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure kirschrote Lösungen<sup>2)</sup> und lieferten bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol, woraus auf das Vorhandensein von Pentosanen zu schließen ist. Ferner lieferten sie beim Erhitzen mit 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>- bis 3%iger Schwefelsäure Lösungen, durch welche die Fehlingsche Flüssigkeit beim Erhitzen reduziert wurde. Wenn diese Lösungen, nachdem sie mittels Baryumhydroxyd von der Schwefelsäure befreit worden waren, eingedunstet, die Verdampfungsrückstände sodann mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,15 er-

<sup>1)</sup> Wir verfahren dabei in folgender Weise: In einem durch Erhitzen auf 120—130° gut sterilisierten Glaskolben wurden auf 8 Teile der entfetteten und fein pulverisierten Samenkerne 0,1 Teil eines von Merck bezogenen Trypsinpräparates gebracht; dann fügten wir so viel durch Natriumcarbonat alkalisch gemachtes Wasser hinzu, daß die Masse einen dünnen Brei bildete. Dieser Brei wurde durch Zusatz von Chloroform sowie durch Überschichtung mit Toluol antiseptisch gemacht, dann 5—6 Tage lang auf 35—40° erwärmt (während dieser Zeit war der Kolben durch einen Wattestöpsel verschlossen). Dann wurde der bei dieser Behandlung ungelöst gebliebene Teil des Samenpulvers zuerst durch Dekantieren, dann auf dem Filter ausgewaschen. Die Filtration und das Auswaschen gingen bei einigen Objekten sehr langsam vonstatten. Daß auf diese Weise der Proteingehalt der Rückstände noch verringert werden konnte, wurde durch Ausführung einiger quantitativen Bestimmungen nachgewiesen.

<sup>2)</sup> Beim Erhitzen mit Phloroglucin-Salzsäure setzten wir meistens nach dem von Seillière (Soc. biolog., 1907, Bd. LXIII) gemachten Vorschlage etwas Eisessig zu.

hitzt wurden, so entstand fast immer Schleimsäure. Diese Beobachtungen machen es höchstwahrscheinlich, daß jene Rückstände Hemicellulosen einschlossen. Das Vorhandensein dieser Zellwandbestandteile ist aber auch für die im folgenden aufgeführten Objekte durch mikrochemische Untersuchungen nachgewiesen worden (nur für *Fagus silvatica* liegt uns keine Beobachtung vor). Wir verdanken dieselben zum Teil der Gefälligkeit des Herrn Prof. H. C. Schellenberg. Unter seiner Leitung untersuchte der eine von uns (Ch. Godet) die Samen von *Amygdalus communis*, *Corylus avellana* und *Juglans regia* unter dem Mikroskop. Es zeigte sich, daß bei allen drei Samen die Zellwandungen der Cotyledonen Hemicellulosen, d. h. in stark verdünnter heißer Schwefelsäure lösliche Bestandteile enthielten.<sup>1)</sup> Ferner teilte uns Herr Prof. Schellenberg mit, daß nach den von ihm früher schon gemachten Beobachtungen auch in den Samenkernen von *Ricinus communis*, *Cucurbita Pepo*, *Helianthus annuus* und *Soja hispida* Hemicellulosen enthalten sind. Das gleiche gilt für die Samenkern von *Pinus Cembra*; hier finden sich Hemicellulosen in den Zellwandungen des Endosperms vor.<sup>2)</sup> Die sehr fettreichen Samenkern der folgenden Pflanzen wurden in dieser Weise, und zwar stets mit positivem Resultat auf Hemicellulosen geprüft.

Arve, *Pinus Cembra*,  
 Sojabohne, *Soja hispida*,  
 Sonnenblume, *Helianthus annuus*,  
 Kürbis, *Cucurbita Pepo*,  
 Ricinus, *Ricinus communis*,  
 Rotbuche, *Fagus silvatica*,  
 Mandel, *Amygdalus communis*,  
 Hasel, *Corylus avellana*,  
 Walnuß, *Juglans regia*.

<sup>1)</sup> In betreff der Details verweisen wir auf die oben schon zitierte Inauguraldissertation von Ch. Godet, Zürich 1909.

<sup>2)</sup> Über diesen Befund, den wir gleichfalls der Gefälligkeit des Herrn Prof. C. Schellenberg verdanken, ist schon in den Landwirtschaftlichen Versuchsstationen, Bd. LXVII, S. 59, eine Mitteilung gemacht worden.



Diese Beobachtungen geben im Verein mit den weiter oben schon erwähnten Untersuchungsergebnissen einen Beweis für die große Verbreitung von Hemicellulosen in den Kernen der Pflanzensamen.

Wir haben uns nicht darauf beschränkt, in der angegebenen Weise die Kerne auf Hemicellulosen zu prüfen, sondern wir versuchten auch bei einigen Objekten, und zwar bei *Soja hispida*, *Amygdalis communis*, *Cucurbita Pepo*, *Corylus avellana* und *Ricinus communis* die bei der Hydrolyse jener Zellwandbestandteile entstandenen Glukosen zu isolieren, wozu selbstverständlich größere Quantitäten von Ausgangsmaterial verwendet werden mußten. Da die bei Behandlung der fein zerriebenen entfetteten Kerne mit 0,25%iger Natronlauge verbliebenen hemicellulosehaltigen Rückstände, wie oben schon erwähnt wurde, meistens noch Proteinstoffe in nicht unbeträchtlicher Quantität einschlossen,<sup>1)</sup> so haben wir bei den meisten der oben genannten fünf Objekte auf die Behandlung mit kalter Natronlauge noch eine solche mit Trypsin folgen lassen; doch waren auch die dabei erhaltenen Rückstände nicht frei von Proteinstoffen. Die Kerne der Samen von *Soja hispida* mußten zur Entfernung des darin enthaltenen Stärkemehls auch mit Malzextrakt behandelt werden. Im übrigen verfahren wir in der Weise, daß wir die hemicellulosehaltigen Rückstände einige Stunden lang mit 3%iger Schwefelsäure kochten, die dabei entstandenen Lösungen mittels Baryumhydroxyd von der Schwefelsäure befreiten und sodann bis zur Sirupkonsistenz eindunsteten. Der Sirup wurde zuerst mit

<sup>1)</sup> Wenn man hemicellulosereiche Samenkerne, z. B. diejenigen von *Lupinus angustifolius* und *Lupinus hirsutus* wiederholt mit kalter, 0,25%iger Natronlauge extrahiert, so erhält man Rückstände, die nur einen höchst geringen Prozentgehalt an Protein besitzen (man vgl. die in den oben zitierten Abhandlungen von E. Schulze sowie von E. Schulze und N. Castoro dafür angegebenen Zahlen). Behandelt man aber in der gleichen Weise Samenkerne, die arm an Hemicellulosen, dagegen reich an Proteinen sind, so erhält man, da niemals das Protein vollständig extrahiert wird, hemicellulosehaltige Rückstände, deren prozentiger Proteingehalt sehr beträchtlich ist. Doch bildet das in diesen Rückständen sich noch vorfindende Protein nur einen kleinen Bruchteil der Proteinmenge, die in dem betreffenden Samenkorn im ganzen enthalten war.

heißem 95<sup>0</sup>/<sub>o</sub>igem, dann meistens noch mit etwas schwächerem Weingeist behandelt. Die vom Rückstand abgegossene Lösung wurde eingedunstet, der Verdampfungsrückstand wieder mit heißem Weingeist behandelt, wobei wieder etwas Substanz ungelöst blieb. Nachdem diese Reinigungsoperation noch ein- oder zweimal wiederholt worden war, überließen wir die weingeistige Lösung unter einer Glasglocke über Schwefelsäure der langsamen Verdunstung, wobei hin und wieder etwas Alkohol zugefügt wurde. In zwei Fällen lieferten diese Lösungen binnen 1—2 Tagen, in anderen erst nach längerem Stehen Krystalle. Die für die einzelnen Objekte erhaltenen Resultate teilen wir im folgenden mit:

Soja hispida. Die in der oben beschriebenen Weise erhaltene Glukoselösung lieferte beim Stehen über konzentrierter Schwefelsäure unter einer Glasglocke bald Krystalle, die sich als Galaktose erwiesen. Nachdem sie aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert worden waren, ergab die Untersuchung im Polarisationsapparate folgendes Resultat: Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,500 g Substanz enthielt, drehte bei 16,5° C. im 200 mm-Rohr 24,1° S. V. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]_D = + 82,9^\circ$ .

Diese Zahl liegt dem für reine Galaktose angegebenen Werte sehr nahe. Eine Bestätigung für die Annahme, daß diese Zuckerart vorlag, lieferte noch das bei der Oxydation der Krystalle durch Salpetersäure erhaltene Resultat; das Gewicht der dabei entstandenen Schleimsäure (Schmelzpunkt 212°) betrug nämlich 70% vom Gewicht der für den Versuch verwendeten Krystalle.

Die von den Galaktosekrystallen abgegossene Mutterlauge gab nach Zusatz einer weingeistigen Lösung von Benzylphenylhydrazin eine Ausscheidung, die sich als das Benzylphenylhydrazon der Arabinose erwies.<sup>1)</sup> Sie stimmte im Aussehen mit einem aus reiner Arabinose dargestellten Präparate dieses

---

<sup>1)</sup> Bei Darstellung dieses Hydrazons befolgten wir die von Ruff und Ollendorf (Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXXII, S. 3235) gegebene Vorschrift.

Hydrazons überein und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei  $171^{\circ}$ , während für jenes Präparat unter gleichen Bedingungen ein Schmelzpunkt von  $172\text{--}173^{\circ}$  gefunden wurde.

Die Hemicellulosen der Kerne lieferten also bei der Hydrolyse Galaktose und Arabinose.

*Amygdalus communis*. Die weingeistige Glukoselösung lieferte Krystalle, die sich als Arabinose erwiesen. Nachdem sie aus Weingeist umkrystallisiert worden waren, wurden sie im Polarisationsapparate untersucht; dabei ergab sich folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,8699 g Substanz enthielt, drehte bei  $17,5^{\circ}$  C. im 200 mm-Rohr  $52^{\circ}$  S. V. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]^D = +103,0^{\circ}$ .

Für reine Arabinose ist bekanntlich  $[\alpha]^D = +104\text{--}105^{\circ}$ . Eine Bestätigung für die Schlußfolgerung, daß diese Zuckerart vorlag, lieferte die Untersuchung des in bekannter Weise daraus dargestellten Benzylphenylhydrazons. Dasselbe stimmte im Aussehen mit einem aus reiner Arabinose dargestellten Präparate dieser Verbindung überein und schmolz wie dieses bei  $172\text{--}173^{\circ}$ .

Die von den Arabinosekrystallen getrennte Mutterlauge gab beim Erhitzen mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,15 Schleimsäure (Schmelzpunkt  $214^{\circ}$ .) Daraus ist zu schließen, daß in der Glukoselösung neben Arabinose auch Galaktose sich vorfand. Die Prüfung dieser Lösung auf Mannose gab ein negatives Resultat, ebenso auch die Prüfung auf Fruktose.

*Ricinus communis*. Eine Lösung, die den in Weingeist am leichtesten löslichen Teil des bei Hydrolyse der Hemicellulose entstandenen Glukosesirups enthielt, lieferte Krystalle, die sich als Arabinose erwiesen. Beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure gaben sie eine kirschrote Flüssigkeit. Da ihre Quantität für die Untersuchung im Polarisationsapparate nicht genügte, so verwendeten wir sie zur Darstellung des Benzylphenylhydrazons. Letzteres stimmte im Aussehen und im Schmelzpunkte ( $172^{\circ}$ ) mit einem aus reiner Arabinose dargestellten Präparate der gleichen Verbindung überein.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht

1,15 gab der Glukosesirup Schleimsäure. Die Prüfung des Sirups auf Mannose und auf Fruktose gab negative Resultate.

*Corylus avellana*. Obwohl der in Weingeist am leichtesten lösliche Teil des bei der Hydrolyse der Hemicellulosen erhaltenen Glukosesirups beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrote Flüssigkeit gab, gelang es doch nicht, aus demselben eine Pentose krystallisiert zu erhalten. Dagegen konnte aus der weingeistigen Lösung des Sirups eine kleine Quantität von Krystallen gewonnen werden, die wahrscheinlich Galaktose waren; doch war ihre Menge zu gering, um sie mit Sicherheit identifizieren zu können. Auf das Vorhandensein von Galaktose ist aber daraus zu schließen, daß der Glukosesirup beim Erhitzen mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) Schleimsäure lieferte. Die Prüfung des Sirups auf Mannose und auf Fruktose gab negative Resultate.

*Cucurbita Pepo*. Aus einer Lösung, die den in Weingeist am leichtesten löslichen Teil des bei Hydrolyse der Hemicellulosen erhaltenen Glukosesirups enthielt, ließ sich auch hier, ebenso wie bei *Corylus avellana*, keine Pentose in Krystallen gewinnen, obwohl dieser Teil des Sirups beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure Pentosereaktion gab und obwohl wir diese weingeistige Lösung unter Bedingungen, die für die Krystallisation günstig waren, der langsamen Verdunstung überließen. Auch konnten wir nicht durch Zusatz von Benzylphenylhydrazin zu dieser Lösung das Benzylphenylhydrazon der Arabinose zur Abscheidung bringen. Dies könnte dafür sprechen, daß die Lösung Xylose enthielt; doch kann nach den von uns gemachten Erfahrungen gerade die Xylose aus weingeistiger Lösung unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen leicht zum Krystallisieren gebracht werden. Man könnte zur Erklärung jener Erscheinungen annehmen, daß hier eine leicht lösliche und schwer krystallisierende Pentose, die bis jetzt nicht bekannt war, sich vorfand; doch entbehrt selbstverständlich eine solche Vermutung bis jetzt noch der genügenden Stütze. Fand sich aber hier wirklich eine solche Pentose vor, dann ist es wahrscheinlich, daß dieselbe auch in der aus den Hemicellulosen von *Corylus avellana* entstandenen Glukoselösung enthalten war.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) lieferte der Glukosesirup Schleimsäure (Schmelzpunkt 213°). Die Prüfung des Sirups auf Mannose und Fruktose gab negative Resultate.

Wie aus den im vorigen gemachten Angaben zu ersehen ist, lieferten die Hemicellulosen der Kerne von *Soja hispida*, *Amygdalus communis*, *Ricinus communis*, *Corylus avellana* und *Cucurbita Pepo* sämtlich bei der Hydrolyse eine bei der Oxydation schleimsäuregebende Glukose, die man für Galaktose erklären darf; aus drei Objekten ließ sich zugleich Arabinose gewinnen. Die Isolierung einer Pentose gelang nicht bei *Corylus avellana* und *Cucurbita Pepo*. Wenn die Ursache für diesen Mißerfolg nicht dadurch verursacht wurde, daß eine bisher noch unbekannte schwer krystallisierende Pentose vorhanden war, so muß man annehmen, daß Nebenbestandteile der Glukoselösungen das Auskrystallisieren der Pentose verhinderten. Die hemicellulosehaltigen Rückstände aus den genannten Samen schlossen, wie oben schon erwähnt wurde, stets noch Protein-stoffe in nicht unbeträchtlicher Quantität ein; da nun letztere beim Erhitzen jener Rückstände mit 3%iger Schwefelsäure partiell in Lösung gingen, so waren die Glukoselösungen durch stickstoffhaltige Stoffe verunreinigt, und es scheint, daß diese das Auskrystallisieren der Glukosen erschwerten. Wir haben in später ausgeführten Versuchen (man vgl. den Abschnitt II) die Glukoselösungen durch Versetzen mit Phosphorwolframsäure gereinigt und die Beobachtung gemacht, daß dies günstig auf das Auskrystallisieren der Glukosen wirkte; in den im vorigen beschriebenen Versuchen ist dies aber nicht geschehen.

Auch die Glukoselösungen, welche bei Hydrolyse der in den Kernen von *Pinus Cembra*, *Helianthus annuus* und *Juglans regia* enthaltenen Hemicellulosen resultierten, lieferten Schleimsäure, als wir sie eindunsteten und die Verdampfungsrückstände mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) erhitzen. Bei einem der oben genannten fettreichen Samen, nämlich bei *Fagus silvatica*, ist die Prüfung auf einen Galaktosegehalt der Glukoselösung nicht ausgeführt worden.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Das bezügliche Material war verbraucht worden und es ge-

Wie oben schon gesagt worden ist, enthielten die von uns untersuchten fettreichen Samenkerne Hemicellulosen fast immer nur in kleiner Quantität. Beim Aussprechen dieser Ansicht stützen wir uns nicht nur auf die von uns in bezug auf die Ausbeute an Glukosen gemachten Beobachtungen, sondern es liegen uns auch einige Versuche vor, in denen der Hemicellulosegehalt der Kerne approximativ bestimmt wurde. Dabei kamen zwei Verfahren in Anwendung. Wenn man nach der in der Pflanzenanalyse gewöhnlich angewendeten Methode den Gehalt an «stickstofffreien Extraktstoffen» bestimmt, und von letzterem die «wasserlöslichen stickstofffreien Stoffe», ermittelt in der im Abschnitt E angegebenen Weise, in Abrechnung bringt, so bleibt der in Wasser unlösliche Teil der stickstofffreien Extraktstoffe übrig; dieser Teil besteht aber, falls kein Stärkemehl vorhanden ist, im wesentlichen, vielleicht sogar ausschließlich aus Hemicellulosen. Bei stärkemehlhaltigen Kernen muß selbstverständlich auch das Stärkemehl in Abrechnung gebracht werden, um den Hemicellulosegehalt zu finden. Auf Genauigkeit können die in dieser Weise erhaltenen Zahlen freilich keinen Anspruch machen. Bekanntlich sind die nach dem gewöhnlich angewendeten Verfahren für den Gehalt an «stickstofffreien Extraktstoffen<sup>1)</sup> erhaltenen Zahlen mit nicht unbeträchtlichen Fehlern behaftet. Das Gleiche gilt, wie oben schon gesagt worden ist, auch für die für den Gehalt an «wasserlöslichen stickstofffreien Stoffen» gefundenen Werte. Infolge davon können auch die auf dem angegebenen Wege für den Hemicellulosegehalt der Kerne erhaltenen Zahlen nicht genau sein.

Über das zweite Verfahren zur approximativen Bestimmung der Hemicellulosen ist folgendes zu sagen: Die in oben beschriebener Weise erhaltenen hemicellulosehaltigen Rück-

---

lang uns nicht, bis zum Abschluß unserer Arbeit neue Samen von *Fagus silvatica* zu erhalten.

<sup>1)</sup> Um den Gehalt der Pflanzen an stickstofffreien Extraktstoffen zu bestimmen, subtrahiert man bekanntlich vom Gewicht der Trockensubstanz die Summe der für stickstoffhaltige Stoffe, Ätherextrakt, Rohfaser und Asche gefundenen Gehaltszahlen.

stände der Kerne schließen neben Cellulose und Hemicellulose einen Teil der Proteinstoffe und etwas Asche ein. Subtrahiert man vom Gewichte dieses Rückstands die darin enthaltene Proteinmenge (berechnet durch Multiplikation des Stickstoffgehalts mit dem Faktor 6) und die Asche, so bleibt, falls kein Stärkemehl vorhanden ist, ein Rest, der aus Cellulose und Hemicellulosen besteht. Zieht man von diesem Rest die Rohfasermenge ab, so bleiben die Hemicellulosen übrig. Allerdings wird dabei vorausgesetzt, daß die Rohfaser frei von Hemicellulose ist; falls dies aber nicht genau zutrifft, so kann doch der dadurch bedingte Fehler nicht bedeutend sein, weil der Rohfasergehalt der Kerne fast immer sehr niedrig ist. Bei Objekten, welche Stärkemehl enthalten, muß selbstverständlich letzteres auch noch in Abzug gebracht werden, um den Hemicellulosegehalt zu finden. Dieses Verfahren hat vor dem zuerst beschriebenen insofern einen Vorzug, als die hemicellulosehaltigen Rückstände stets nur einen kleinen Teil des Proteins der Samenkerne einschließen; der Fehler, welcher daraus entspringt, daß man bei Berechnung des Proteingehalts nicht genau weiß, mit welchem Faktor man die vorgefundene Stickstoffmenge zu multiplizieren hat, kann daher hier nur ein relativ geringer sein. Andererseits ist darauf aufmerksam zu machen, daß vielleicht ein kleiner Teil der Hemicellulosen in Lösung geht, wenn man die fein zerriebenen und entfetteten Kerne behufs Entfernung von Proteinstoffen wiederholt mit kalter 0,25%iger Natronlauge behandelt. Denn es ist nachgewiesen, daß kalte 5%ige Natronlauge Hemicellulosen auflöst; daß diese Zellwandbestandteile von kalter 0,25%iger Natronlauge gar nicht angegriffen werden, ist demnach nicht wahrscheinlich. Dieser Vermutung entspricht auch die Tatsache, daß wir für den Hemicellulosegehalt einiger Kerne in der zuletzt beschriebenen Weise etwas niedrigere Zahlen erhielten, als auf dem zuerst angegebenen Wege.

Wir haben nach diesen, im folgenden mit I und II bezeichneten Methoden Bestimmungen in einigen an hemicellulosearmen Kernen, außerdem aber auch in zwei hemicellulosereichen Objekten, nämlich in den Samenkernen von *Lupinus*

luteus und *Lupinus angustifolius*, ausgeführt. Die dabei erhaltenen Resultate, angegeben in Prozenten der Trockensubstanz der Kerne, teilen wir im folgenden mit:<sup>1)</sup>

	Hemicellulosegehalt der Kerne.	
	Bestimmt nach Methode I.	Bestimmt nach Methode II.
<i>Ricinus communis</i>	2,94 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	1,82 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
<i>Cucurbita Pepo</i>	2,69 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	2,10 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
<i>Corylus avellana</i>	4,11 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	4,49 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
<i>Amygdalus communis</i>	2,51 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	—
<i>Fagus silvatica</i>	3,69 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	—
<i>Juglans regia</i>	2,36 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	2,34 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
<i>Pinus Cembra</i>	2,50 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	—
<i>Lupinus luteus</i>	10,48 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	9,75 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
<i>Lupinus angustifolius</i>	29,95 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	26,29 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>

Wie man aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle ersehen kann, zeigte der Hemicellulosegehalt der Samenkerne sehr große Verschiedenheiten. Am höchsten war dieser Gehalt bei *Lupinus angustifolius*; daß die Samenkerne dieser *Lupinus*-art reich an Hemicellulosen sind, und daß letztere bei der Hydrolyse Galaktose und Arabinose liefern, ist durch die in unserem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen (loc. cit.) früher schon nachgewiesen worden. Auch die Samenkerne von *Lupinus luteus* enthalten eine ansehnliche Quantität von Hemicellulosen; die letzteren liefern nach den oben zitierten Untersuchungen bei der Hydrolyse gleichfalls Galaktose und Arabinose. Am niedrigsten ist der Hemicellulosegehalt bei *Ricinus communis*, *Juglans regia*, *Amygdalus communis*, *Cucurbita Pepo* und *Pinus Cembra*. Er beträgt hier nur 2—3<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

Daß die für den Hemicellulosegehalt der Kerne nach den beiden Methoden I und II für das gleiche Objekt gefundenen Zahlen meistens nicht unbeträchtliche Differenzen aufweisen, kann nicht überraschen; denn keine dieser beiden Methoden ist frei von Fehlern, wie oben schon hervorgehoben wurde.

<sup>1)</sup> In betreff der analytischen Belege zu diesen und zu den weiter unten aufgeführten Bestimmungen verweisen wir auf die oben schon zitierte Inauguraldissertation von Ch. Godet.



Die Methode II hat, mit nur einer Ausnahme, etwas niedrigere Resultate geliefert, als die Methode I; dies scheint für die Richtigkeit der oben schon ausgesprochenen Vermutung, daß die 0,25%ige kalte Natronlauge aus den fein zerriebenen Kernen einen kleinen Teil der Hemicellulosen auszieht, zu sprechen. Bei *Corylus avellana* lieferte aber die Methode II ein etwas höheres, freilich die Fehlergrenze nicht übersteigendes Resultat; worin der Grund dafür liegt, vermögen wir nicht anzugeben.

Wir haben ferner auch den Gehalt der Samenkerne an unlöslichen Pentosanen bestimmt. Dies geschah in der Weise, daß eine abgewogene Quantität der entfetteten Kerne mit Wasser extrahiert, der dabei verbliebene Rückstand sodann der Destillation mit Salzsäure unterworfen wurde; das dabei überdestillierende Furfurol wurde sodann unter Befolgung der von Tollens gegebenen Vorschrift in das Phloroglucid übergeführt, letzteres nach dem Trocknen gewogen. In einigen Fällen haben wir auch aus der Furfurolquantität, die der hemicellulosehaltige Rückstand bei gleicher Behandlung lieferte, die in den Kernen enthaltene Quantität unlöslicher Pentosane berechnet. Das letztere Verfahren wollen wir im folgenden mit A, das zuerst beschriebene mit B bezeichnen. Bei Berechnung der Resultate wurde angenommen, daß das in der angegebenen Weise erhaltene Furfurol ausschließlich aus Pentosanen entstanden war. Die von uns erhaltenen Zahlen teilen wir im folgenden mit.

Gehalt der Trockensubstanz der Kerne  
an unlöslichen Pentosanen.

	Bestimmt nach Methode A.	Bestimmt nach Methode B.
<i>Pinus Cembra</i>	—	1,5 %
<i>Ricinus communis</i>	0,60 %	0,80 %
<i>Cucurbita Pepo</i>	—	0,78 %
<i>Corylus avellana</i>	2,03 %	1,92 %
<i>Juglans regia</i>	1,26 %	1,60 %
<i>Amygdalus communis</i>	2,38 %	—
<i>Helianthus annuus</i>	1,87 % <sup>1)</sup>	—

<sup>1)</sup> Im folgenden teilen wir noch die für den Pentosengehalt der

Gehalt der Trockensubstanz der Kerne  
an unlöslichen Pentosanen.

	Bestimmt nach Methode A	Bestimmt nach Methode B
<i>Fagus silvatica</i>	0,82 ‰	—
<i>Lupinus luteus</i>	3,50 ‰	—
<i>Lupinus angustifolius</i>	4,12 ‰	—

Daß die nach den Methoden A und B für die gleichen Objekte erhaltenen Resultate nicht genau übereinstimmen, erklärt sich aus kleinen Versuchsfehlern, die so wohl den auf dem einen, wie auf dem anderen Wege abgeleiteten Zahlen anhaften; doch betragen die Differenzen nur 0,11—0,45 ‰.

Die Zahlen der vorstehenden Tabelle zeigen, daß der Gehalt der von uns untersuchten Kerne an unlöslichen Pentosanen nicht groß war. Bei drei Objekten beträgt der Gehalt an solchen Stoffen weniger als 1 ‰ der Trockensubstanz, bei vier anderen liegt er zwischen 1 und 2 ‰. Die höchsten Zahlen wurden bei den hemicellulosenreichen Kernen von *Lupinus luteus* und *Lupinus angustifolius* gefunden.

Unter der Voraussetzung, daß die in Wasser unlöslichen Pentosane ausschließlich Bestandteile der Hemicellulosen waren, läßt sich durch eine Vergleichung der in den beiden letzten Tabellen aufgeführten Zahlen erkennen, inwieweit die Hemicellulosen aus Pentosanen bestanden. Man findet dann, daß bei einigen Objekten, nämlich bei *Pinus Cembra*, *Amygdalus communis* und *Juglans regia*, mindestens die Hälfte der Hemicellulose aus Pentosan bestand. Bei anderen Objekten aber machte das Pentosan einen weit geringeren Teil der Hemicellulose aus. Bei *Lupinus luteus* bestand nur ungefähr ein Drittel, bei *Lupinus angustifolius* nur ungefähr ein Siebtel der Hemicellulose aus Pentosan.

hemicellulosehaltigen Rückstände gefundenen Zahlen mit. Diese Zahlen bedeuten Prozente der Trockensubstanz dieser Rückstände.

Rückstand aus:

<i>Pinus Cembra</i>	14,9 ‰
<i>Corylus avellana</i>	23,9 ‰
<i>Ricinus communis</i>	18,3 ‰
<i>Cucurbita Pepo</i>	12,2 ‰
<i>Juglans regia</i>	8,2 ‰

Es ist aber hier noch darauf aufmerksam zu machen, daß die obige Voraussetzung, nach welcher die in Wasser unlöslichen Pentosane ausschließlich den Hemicellulosen angehörten, keine ganz sichere ist. Die für den Gehalt der Kerne an Hemicellulosen aufgeführten Zahlen sind, wie früher erwähnt wurde, durch Abrechnung der «Rohfaser» von den in Äther, Wasser und Malzextrakt unlöslichen stickstofffreien Stoffen erhalten; auch die Rohfaser kann aber Pentosane einschließen. Der dadurch bedingte Fehler kann aber nicht groß sein, da der Gehalt der Kerne an Rohfaser bei den meisten Objekten nur sehr niedrig war.

Auf Grund der im vorigen mitgeteilten Versuchsergebnisse darf man behaupten, daß Hemicellulosen in den Samenkernen in sehr großer, vielleicht sogar in allgemeiner Verbreitung vorkommen. Sie treten in den Kernen zuweilen in sehr ansehnlicher, zuweilen nur in recht kleiner Quantität auf. Es ist hier aber noch einmal hervorzuheben, daß der Gehalt der Kerne an diesen Stoffen sich nur approximativ bestimmen läßt.

Unter den bei Hydrolyse der Hemicellulosen entstehenden Produkten treten besonders zwei Glukosen, nämlich Galaktose und Mannose in großer Quantität auf. Beispiele dafür sind oben von uns angegeben worden. Sehr häufig werden diese Hexosen von Pentosen begleitet. Es ist bemerkenswert, daß wir bisher aus den Hemicellulosen der Samenkerne zwar häufig Arabinose, aber niemals Xylose erhielten. Die zuerst genannte Pentose konnte aus den Samenkernen folgender Pflanzen dargestellt werden:

Lupinus luteus,  
 Lupinus angustifolus,  
 Lupinus hirsutus,  
 Soja hispida,  
 Phaseolus vulgaris, <sup>1)</sup>  
 Amygdalus communis,

---

<sup>1)</sup> Die Samen von Phaseolus vulgaris wurden in unserem Laboratorium von U. Pfenninger untersucht (die dabei erhaltenen Resultate sind noch nicht publiziert worden).

*Ricinus communis,*  
*Ruscus aculeatus.*<sup>1)</sup>

In dem zuletzt genannten Samen fand sich der bei der Hydrolyse in Arabinose übergehende Stoff, das Araban, neben Mannan vor; doch war seine Quantität viel geringer als diejenige des letzteren Bestandteils. In den andern, oben genannten Samen trat das Araban in den Hemicellulosen neben Galaktan auf.

Das Vorkommen von Hemicellulosen in den Samenkernen bedingt eine Schwierigkeit für die quantitative Bestimmung des Stärkemehlgehalts der Samen. Bei Ausführung dieser Bestimmung pflegt man die fein zerriebenen Samen nach Entfernung der in kaltem Wasser löslichen Kohlenhydrate mit Diastase (Malzextrakt) zu behandeln, die dabei erhaltene Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure zu erhitzen und sodann ihren Glukosegehalt mit Hilfe von Fehlingscher Lösung zu bestimmen; aus dem dabei erhaltenen Resultat berechnet man den Stärkemehlgehalt des Untersuchungsobjektes. E. Schulze und N. Castoro<sup>2)</sup> haben aber gezeigt, daß die Hemicellulosen der Lupinensamen durch diastatische Enzyme langsam gelöst werden. Allerdings bildet sich dabei keine Glukose; erhitzt man aber die vom Rückstand durch Filtration getrennte Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so entsteht aus dem in Lösung gegangenen Teil der Hemicellulosen Glukose. Auch Grüss<sup>3)</sup> hat gefunden, daß Hemicellulosen durch Diastase gelöst werden können. Die Auflösung der Hemicellulosen durch diastatische Enzyme erfolgt freilich nur sehr langsam, so daß der durch diesen Vorgang bei der Stärkemehlbestimmung verursachte Fehler vermutlich nur gering sein wird, falls man das Untersuchungsobjekt nur einige Stunden lang mit Diastase behandelt.

Da man nach einer in den Handbüchern<sup>4)</sup> sich findenden

<sup>1)</sup> Nach den von N. Castoro (Diese Zeitschrift, Bd. XLIX, S. 97) ausgeführten Versuchen.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XXXVII, S. 40.

<sup>3)</sup> Wochenschrift für Brauerei, 1895, Nr. 52.

<sup>4)</sup> Z. B. in Königs Handbuch der Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 2. Auflage, S. 221.

Vorschrift zur Stärkemehlbestimmung das Untersuchungsobjekt, nachdem es zum ersten Male mit Malzextrakt behandelt worden ist, zur vollständigen Aufschließung des Stärkemehls eine halbe Stunde lang der Einwirkung einer 0,1%igen Weinsäurelösung bei einem Druck von drei Atmosphären aussetzen, dann noch einmal mit Malzextrakt behandeln soll, so war es von Interesse, zu prüfen, wie sich Hemicellulosen gegen 0,1%ige Weinsäurelösung unter Druck verhalten. Für die bezüglichen Versuche verwendeten wir hemicellulosehaltige Rückstände aus den Samenkernen von *Lupinus hirsutus*, *Amygdalus communis* und *Cucurbita Pepo*. Proben dieser Rückstände wurden mit 0,1%iger Weinsäurelösung (50 ccm solcher Lösung auf 3 g des lufttrockenen Rückstandes) in Röhren aus Jenenser Glas gebracht und nach dem Zuschmelzen der Röhren eine Stunde lang auf 130—135° erhitzt.<sup>1)</sup> Dann wurde der Inhalt des Rohres aufs Filter gebracht, das Filtrat mit etwas Bleizucker versetzt und hierauf noch einmal filtriert. Die so erhaltene Flüssigkeit erhitzen wir eine halbe Stunde lang mit Salzsäure; dann wurde sie neutralisiert und hierauf mit Fehlingscher Lösung erhitzt. In allen Fällen erfolgte Ausscheidung von Kupferoxydul; die Menge des letzteren war beträchtlich bei *Lupinus hirsutus*, geringer bei den anderen Objekten. Diese Versuche zeigen, daß unter den angegebenen Bedingungen etwas Hemicellulose in Lösung gegangen war. Für die Stärkemehlbestimmung entspringt aus diesem Umstande ein Fehler, der freilich in der Regel nur sehr gering sein wird. Die Größe dieses Fehlers würde man in jedem Falle approximativ bestimmen können, indem man das Untersuchungsobjekt nach völliger Auflösung des Stärkemehls zirka eine halbe Stunde lang unter den angegebenen Versuchsbedingungen mit 0,1%iger Weinsäurelösung erhitzt, die durch Filtration vom Ungelösten getrennte Flüssigkeit sodann mit Salzsäure kocht und hierauf zur Glykosebestimmung verwendet. Beim Erhitzen der Flüssigkeit mit Salzsäure würde man selbstverständlich die gleichen Versuchsbedingungen ein-

---

<sup>1)</sup> Durch diese Temperatur wird in den Röhren ein Druck von ca. 3 Atmosphären hervorgebracht.

halten müssen, wie bei Behandlung der beim Auflösen des Stärkemehls erhaltenen Flüssigkeit.

#### H. Bestandteile des in heißer 3%iger Schwefelsäure unlöslichen Teils der Zellwandungen.

Daß die Zellwandungen der Samenkerne neben Hemicellulosen auch echte in d-Glukose überführbare Cellulose einschließen würden, ließ sich zwar von vornherein erwarten. Doch war es erforderlich, dies durch den Versuch nachzuweisen. E. Schulze<sup>1)</sup> hat diesen Nachweis für einige Objekte, nämlich für die Samenkerne von *Lupinus luteus*, *Pisum sativum* und *Coffea indica*, früher schon geliefert; es erschien uns aber wünschenswert, noch einige der jetzt von uns verwendeten Objekte in dieser Richtung zu untersuchen. Wir wählten dazu die Samenkerne von *Ricinus communis* und von *Corylus avellana*. Der in kochender 3%iger Schwefelsäure unlösliche Teil des hemicellulosehaltigen Rückstandes wurde, nachdem er mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und sodann im Exsikkator getrocknet worden war, nach der Vorschrift von Flechsig<sup>2)</sup> unter Anwendung von 75%iger Schwefelsäure der Hydrolyse unterworfen. Die dabei erhaltene Lösung wurde, nachdem sie mittels Baryumhydroxyd von der Schwefelsäure befreit worden war, eingedunstet, der Verdampfungsrückstand mit heißem verdünntem Alkohol behandelt, wobei er bis auf einen kleinen Rest in Lösung ging. Der beim Verdunsten der weingeistigen Lösung verbliebene Rückstand verwandelte sich binnen 3 bis 4 Tagen in eine Krystallmasse, die nur eine geringe Menge von Mutterlauge einschloß. Zur Entfernung der letzteren wurden die Krystalle auf eine Tonplatte gebracht, später bei 40—50° getrocknet und sodann zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Das in dieser Weise erhaltene Produkt erwies sich in dem einen wie in dem andern Falle als d-Glukose (Traubenzucker), wie aus folgenden Angaben hervorgeht:

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XVI, S. 411.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. VII, S. 523.

### Produkt aus *Ricinus communis*.

Die Untersuchung des Zuckers im Polarisationsapparate gab folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,4455 g Substanz enthielt, drehte bei 20° C. im 200 mm-Rohr 13,5 nach rechts; demnach ist:  $[\alpha]_D = + 51,7^\circ$ .

Für reinen Traubenzucker ist bekanntlich  $[\alpha]_D = + 52,7^\circ$ .

Das aus diesem Zucker nach bekanntem Verfahren dargestellte Osazon schmolz, nachdem es zweimal aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert worden war, bei 205° C. Bei der gleichen Temperatur schmolz unter gleichen Versuchsbedingungen ein aus reinem Traubenzucker dargestelltes Präparat der gleichen Verbindung.

### Produkt aus *Corylus avellana*.

Die Untersuchung des Zuckers im Polarisationsapparate gab folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 1,0 g Substanz enthielt, drehte bei 19° C. im 200 mm-Rohr 30,4° S. V. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]_D = + 52,3^\circ$ .

Das aus diesem Zucker dargestellte Osazon schmolz, nachdem es zweimal aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert worden war, bei 203—204°.

Diese Versuchsergebnisse beweisen, daß der bei Hydrolyse der Cellulose erhaltene und in Krystallform übergeführte Zucker d-Glukose war.

Zu erwähnen ist noch, daß der in der oben beschriebenen Weise erhaltene Glukosesirup in beiden Fällen auch eine kleine Menge von Mannose einschloß. Letztere wurde durch Fällen mit essigsauerm Phenylhydrazin in der Kälte isoliert. Das durch Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist gereinigte Hydrazon wurde auf seinen Schmelzpunkt untersucht. Das aus *Ricinus communis* erhaltene Produkt schmolz bei 186°, das aus *Corylus avellana* erhaltene bei 187—188°. Für reines Mannosehydrazon wird bekanntlich ein Schmelzpunkt von 188—189° angegeben.

Die Prüfung des Glukosesirups auf Galaktose lieferte in beiden Fällen negative Resultate.

Aus den im vorigen gemachten Angaben ist zu ersehen, daß bei allen darauf untersuchten Samenkernen der in kochender verdünnter Schwefelsäure unlösliche Teil der Zellwandungen echte, in d-Glukose überführbare Cellulose enthielt.

## II. Die Kohlenhydrate der Samen- und Fruchtschalen.

Die Samen- und Fruchtschalen sind meistens sehr arm an stickstoffhaltigen Stoffen und an Fett. Doch gibt es einige Ausnahmen von dieser Regel. So fanden wir z. B. in den Samenschalen des Kürbis 3,2% Stickstoff, was einem Proteingehalt von ungefähr 20% entspricht. Auch in den Samenschalen der Mandel und der Walnuß, die aus weichen, unter den harten Fruchtschalen liegenden Häuten bestehen, fanden wir einen ziemlich hohen Stickstoffgehalt (1,6—1,7%). Diese Samenschalen enthielten auch viel Fett, und zwar 15—16%, während der Gehalt vieler anderer Samen- und Fruchtschalen sowohl an stickstoffhaltigen Stoffen wie an Fett (Ätherextrakt) weniger als je 1% betrug.

Bemerkenswert ist, daß die in den Samen- und Fruchtschalen enthaltenen Proteine durch kalte 0,2—0,25%ige Natronlauge nur zum geringen Teile gelöst werden. Fein zerriebene Samenschalen des Kürbis enthielten nach der Behandlung mit Natronlauge solcher Konzentration noch 3% Stickstoff. Ein ansehnlicher Teil des Proteins ging aber in Lösung, als die Samenschalen mit 3%iger Schwefelsäure einige Stunden lang erhitzt wurden.<sup>1)</sup>

Die Samen- und Fruchtschalen sind arm an wasserlöslichen Stoffen. Unter diesen Stoffen finden sich Kohlenhydrate nur in sehr kleiner Menge vor; zuweilen scheinen sie fast ganz zu fehlen. Bei der Prüfung auf solche Stoffe extrahierten wir die fein zerriebenen Schalen mit Wasser und erhitzen die

<sup>1)</sup> Daß aber hier wirklich Protein vorhanden war, wird u. a. dadurch bewiesen, daß wir aus der bei Behandlung der Samenschalen mit einem Gemisch von einem Teil Schwefelsäure und zwei Teilen Wasser erhaltenen Lösung Spaltungsprodukte der Proteinstoffe (Tyrosin, Arginin usw.) isolieren konnten, nachdem wir diese Lösung ca. 10 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt hatten.



Extrakte, nachdem sie von den durch Bleiessig fällbaren Substanzen befreit worden waren, ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit Schwefelsäure oder Salzsäure. Die in dieser Weise erhaltenen Lösungen schieden beim Erhitzen mit Fehlingscher Flüssigkeit zuweilen nur Spuren, stets aber nur geringe Mengen von Kupferoxydul aus.

Zum größten Teile bestehen die Samen- und Fruchtschalen aus stickstofffreien Stoffen, die in Äther und in Wasser unlöslich sind. Der Gehalt an solchen Stoffen beträgt in manchen Fällen, z. B. bei den Samenschalen von *Pinus Cembra* und *Pinus maritima* sowie bei den Fruchtschalen von *Fagus silvatica*, mehr als 90 % (alle im vorigen angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf die Trockensubstanz der Schalen). Unter diesen stickstofffreien Stoffen finden sich neben Cellulose auch Hemicellulosen in ansehnlicher Quantität vor. Alle von uns darauf untersuchten Schalen gaben beim Zusammenbringen mit kalter Salzsäure und Phloroglucin sehr stark die Ligninreaktion.

#### A. Hemicellulosen.

In unserem Laboratorium sind früher schon acht Schalenarten auf Hemicellulosen untersucht worden; und zwar sind dies die verwachsenen Samen- und Fruchtschalen des Weizens (*Triticum vulgare*), des Roggens (*Secale cereale*) und des Mais (*Zea Mais*), sowie die Samenschalen der Arve (*Pinus Cembra*), der Sonnenblume (*Helianthus annuus*), des Kürbis (*Cucurbita Pepo*), der weißen Lupine (*Lupinus albus*) und der blauen Lupine (*Lupinus angustifolius*).<sup>1)</sup> Welche Glukosen aus den Hemicellulosen dieser Schalenarten entstanden, ist aus der weiter unten folgenden Zusammenstellung zu ersehen. Wir haben jetzt noch die Samenschalen der gelben Lupine (*Lupinus luteus*) und der gemeinen Schminkbohne (*Phaseolus vulgaris*), sowie die braunen Fruchtschalen der Walnuß (*Juglans regia*) und des

<sup>1)</sup> Die Samen- und Fruchtschalen des Weizens und des Roggens wurden von E. Schulze und E. Steiger (Diese Zeitschrift, Bd. XVI, S. 397) untersucht. Die Samenschalen der Sonnenblume von S. Frankfurt (Landwirtsch. Versuchsstationen, Bd. XLIII, S. 161), die Samenschalen der Arve, der weißen und blauen Lupine und des Kürbis von N. Castoro (Diese Zeitschrift, Bd. XLIX, S. 96, und Bd. LII, S. 521.

Hasels (*Corylus avellana*) in der gleichen Richtung untersucht. Durch Untersuchung der Samenschalen von *Lupinus luteus* wollten wir feststellen, ob dieselben bei der Verarbeitung die gleichen Glukosen lieferten, wie sie aus den Schalen der beiden andern *Lupinus*-arten (*Lupinus albus* und *Lupinus angustifolius*) erhalten worden waren. Die im vorigen genannten Fruchtschalen zogen wir in den Kreis der Untersuchung, weil früher nur die mit den Samenschalen verwachsenen Fruchtschalen einiger Cerealien als Versuchsobjekte verwendet worden waren.

Das Untersuchungsverfahren war jetzt im wesentlichen das gleiche, wie früher. Die fein zerriebenen Schalen wurden mit kalter 0,25%iger Natronlauge behandelt, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, hierauf mit Alkohol ausgewaschen. Dann erhitzen wir sie ca. 4 Stunden lang mit 3%iger Schwefelsäure. Die dabei entstandene Lösung wurde durch Filtration vom Rückstande getrennt, zur Vollendung der Zuckerbildung noch einige Stunden lang im Rückflußkühler gekocht, hierauf mit Hilfe von Baryumhydroxyd von der Schwefelsäure befreit und nun zum Sirup eingedunstet. Den Sirup behandelten wir mit heißem 95%igem oder noch etwas schwächerem Alkohol. Die dabei entstandene Lösung wurde nach dem Erkalten von dem in der Regel an der Gefäßwand fest anhaftenden ungelösten Teile des Sirups abgegossen, sodann wieder eingedunstet, der Verdampfungsrückstand wieder mit heißem Alkohol behandelt. Diese Operation, die in manchen Fällen noch einmal wiederholt wurde, hatte den Zweck die in Alkohol schwerer löslichen Teile des Zuckersirups möglichst zu entfernen. Die alkoholische Lösung wurde dann unter einer Glasglocke über konzentrierter Schwefelsäure der langsamen Verdunstung überlassen; während des Verdunstens wurde hin und wieder noch etwas Alkohol zugesetzt.

Das Auskrystallisieren des Zuckers aus der alkoholischen Lösung wurde in manchen Fällen durch das Vorhandensein kleiner Quantitäten von stickstoffhaltigen Stoffen erschwert oder doch wenigstens verzögert. Die in den Schalen enthaltenen Proteine, welche durch Extraktion mit kalter 0,25%iger Natronlauge nur zum geringen Teile entfernt werden konnten, gingen beim Er-

hitzen der Schalen mit 3%iger Schwefelsäure partiell in Lösung, wobei sie ohne Zweifel eine langsame Zersetzung erfuhren. Offenbar ließen sich diese Nebenbestandteile durch die Reinigungsoperation, welcher die alkoholische Zuckerlösung unterworfen wurde, nicht vollständig entfernen. Es erwies sich als vorteilhaft, die beim Kochen der Schalen mit 3%iger Schwefelsäure erhaltene Lösung mit Phosphorwolframsäure zu versetzen, den dabei entstandenen Niederschlag abzufiltrieren und aus dem Filtrat durch Baryumhydroxyd sowohl die Schwefelsäure, wie die im Überschuß zugefügte Phosphorwolframsäure zu entfernen. Das Filtrat von dem dabei erhaltenen Niederschlage wurde dann eingedunstet, der Verdampfungsrückstand in der oben beschriebenen Weise mit Weingeist behandelt. Das Versetzen mit Phosphorwolframsäure wirkte auch insofern günstig, als die Flüssigkeiten dadurch fast vollständig entfärbt wurden. Wir haben dieses Reinigungsverfahren bei zwei Objekten angewendet und fanden, daß die Reindarstellung des Zuckers durch dasselbe erleichtert wurde.

Die in der beschriebenen Weise erhaltenen alkoholischen Lösungen lieferten beim langsamen Verdunsten stets Krystallisationen, die aus Pentosen (Arabinose oder Xylose) bestanden. Dieselben wurden durch Aufstreichen auf eine Tönplatte von der Mutterlauge befreit und sodann aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert. Entweder wurden sie zu diesem Zwecke in heißem verdünntem Weingeist gelöst, oder man löste sie in wenig Wasser und fügte der Lösung sodann absoluten Alkohol zu. Das Umkrystallisieren der Pentosen ließ sich in dieser Weise stets sehr leicht und rasch bewerkstelligen.

Neben Pentosen lieferten die in den Schalen enthaltenen Hemicellulosen bei der Hydrolyse häufig Galaktose. Diese Zuckerart wurde jedoch nur in einem Falle rein dargestellt, im übrigen durch die Schleimsäurebildung nachgewiesen. Für diesen Nachweis verwendeten wir meistens den in Alkohol schwerer löslichen Teil des Glukosesirups, zuweilen aber auch die von den Pentosekrystallen abgegossenen Mutterlauge. Hin und wieder erhielten wir Krystallisationen, die neben Pentosen etwas Galaktose einschlossen, wie aus der bei ihrer Oxydation

erfolgenden Bildung von Schleimsäure zu schließen war. Die Galaktose war meistens viel schwieriger zu isolieren als die Pentosen.

Die Arabinose- und Xylosekrystalle gaben stets beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure kirschrote Flüssigkeiten. Zu ihrer Identifizierung diente vorzugsweise die Untersuchung im Soleil-Ventzkeschen Polarisationsapparat, wozu wir selbstverständlich Präparate verwendeten, die durch Umkrystallisieren gereinigt worden waren. Die dabei erhaltenen Resultate teilen wir im folgenden mit:

#### Präparat aus den Schalen von *Lupinus luteus*.

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,5994 g Substanz enthielt, drehte bei 17° C. im 200 mm-Rohr 36,4° S. V. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]^D = + 104,5^\circ$ .

Für reine Arabinose ist  $[\alpha]^D$  bekanntlich = + 104—105°. Das nach dem Verfahren von Ruff und Ollendorf (l. c.) dargestellte Benzylphenylhydrazon stimmte im Aussehen und im Schmelzpunkt (172°) mit einem aus reiner Arabinose dargestellten Präparat der gleichen Verbindung überein.

#### Präparate aus den Schalen von *Phaseolus vulgaris*.

Wir untersuchten zwei durch Umkrystallisieren gereinigte Präparate im Polarisationsapparat.

1. Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,6195 g Substanz enthielt, drehte bei 16° C. im 200 mm-Rohr 36,8° nach rechts; demnach ist  $[\alpha]^D = + 102,2^\circ$ .

2. Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,5943 g Substanz enthielt, drehte bei 13° C. im 200 mm-Rohr 36,2° nach rechts; demnach ist  $[\alpha]^D = + 104,8^\circ$ .

Das in oben angegebener Weise dargestellte Benzylphenylhydrazon stimmte im Aussehen und im Schmelzpunkt (172°) mit einem aus Arabinose dargestellten Präparat der gleichen Verbindung überein.

Für ein drittes Präparat wurde  $[\alpha]^D = + 95^\circ$  gefunden. Dieses Präparat lieferte bei der Oxydation durch Salpetersäure eine kleine Menge von Schleimsäure und schloß demnach noch

etwas Galaktose ein, woraus sich das niedrigere Drehungsvermögen erklärt.

Diese Versuchsergebnisse beweisen, daß die in den Schalen von *Lupinus luteus* und *Phaseolus vulgaris* enthaltenen Hemicellulosen bei der Hydrolyse Arabinose lieferten. Daneben fand sich Galaktose vor, nachgewiesen durch die Schleimsäurebildung.

Präparat aus den Schalen von *Juglans regia*.

1. Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,9330 g Substanz enthielt, drehte im 200 mm-Rohr bei 16° C. 10,2° S. V. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]_D = + 18,8^\circ$ .

2. Die Krystalle wurden noch einmal umkrystallisiert, dann wieder untersucht. Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,936 g Substanz enthielt, drehte bei 16,5° C. 10,3° S. V. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]_D = + 19,0^\circ$ .

Präparat aus den Schalen von *Corylus avellana*.

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,943 g Substanz enthielt, drehte im 200 ccm-Rohr bei 16,5° C. 10,2° V. S. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]_D = + 18,6^\circ$ .

Für reine Xylose ist nach den in den Handbüchern sich findenden Angaben  $[\alpha]_D = + 18-19^\circ$ . Die im vorigen mitgeteilten Versuchsergebnisse berechtigen also zu der Schlußfolgerung, daß der uns vorliegende Zucker Xylose war.

Der in Weingeist schwerer lösliche Teil des Glukosesirups lieferte in beiden Fällen bei der Oxydation Schleimsäure, woraus auf das Vorhandensein von Galaktose zu schließen ist.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, die bei Untersuchung der in den Schalen enthaltenen Hemicellulosen teils jetzt, teils früher in unserem Laboratorium erhalten worden sind.

Die Samenschalen von:

Pinus Cembra		lieferten Xylose und Galaktose,			
Phaseolus vulgaris	»	Arabinose und Galaktose,			
Lupinus luteus	»	»	»	»	»
Lupinus angustifolius	»	»	»	»	»
Lupinus albus	»	»	»	»	»

Cucurbita Pepo lieferten Xylose und Galaktose,  
Helianthus annuus » Xylose.

Die Samen und Fruchtschalen von:

Triticum vulgare lieferten Arabinose und Xylose,  
Secale cereale » » » »  
Zea mais » Xylose und Galaktose.

Die Fruchtschalen von:

Juglans regia lieferten Xylose und Galaktose,  
Corylus avellana » » » »

Alle in dieser Weise von uns untersuchten Samen- und Fruchtschalen lieferten also Pentosen (Arabinose oder Xylose); letztere wurden stets in Krystallen rein dargestellt. Aus den meisten Objekten wurde auch Galaktose erhalten; doch ist dieselbe nur aus den Samenschalen von *Lupinus angustifolius* rein dargestellt worden; in den übrigen Fällen wurde sie nur durch die Schleimsäurebildung nachgewiesen.

Es ist hier hervorzuheben, daß das Vorhandensein von Hemicellulosen in den meisten der von uns untersuchten Schalen auch unter dem Mikroskop nachgewiesen worden ist. Wir verdanken die bezüglichen Untersuchungen größtenteils wieder der Gefälligkeit des Herrn Prof. H. C. Schellenberg. Angaben über die von ihm an den Samenschalen der Lupinen, des Kürbis und der Arve gemachten Beobachtungen finden sich in früher publizierten Mitteilungen über die in unserem Laboratorium ausgeführten Arbeiten.<sup>1)</sup> Auch über das Vorkommen von Hemicellulosen in den Samen- und Fruchtschalen der Cerealien liegen von früher her schon Angaben vor. Die braunen Fruchtschalen der Walnuß und des Hasels untersuchte der eine von uns (Ch. Godet) unter gefälliger Mitwirkung von Professor Schellenberg; auch in diesen Schalen konnten unter dem Mikroskop Hemicellulosen nachgewiesen werden, ebenso auch in den weichen Samenschalen von *Juglans regia* und *Amygdalus communis*.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XLIX, S. 96, und Bd. LII, S. 521, sowie in den Landw. Versuchsstationen, Ld. LXVII, S. 59.

<sup>2)</sup> Wir verweisen auf die oben schon zitierte Inauguraldissertation von Ch. Godet.

Es war wünschenswert, den Hemicellulosegehalt der Schalen wenigstens approximativ zu bestimmen. Das für diesen Zweck bei Untersuchung der Kerne angewendete Verfahren war hier nicht brauchbar, da durch den Gehalt der Schalen an Lignin und an braun gefärbten Substanzen unbekannter Art Schwierigkeiten verursacht wurden. Wir haben uns darauf beschränkt, den Gewichtsverlust zu bestimmen, den die bei Behandlung der fein zerriebenen Schalen mit kalter 0,25%iger Natronlauge, Wasser, Alkohol und Äther verbliebenen Rückstände beim Kochen mit 3%iger Schwefelsäure erlitten. Das dabei angewendete Verfahren war sehr einfach; eine abgewogene Menge des Rückstandes wurde 3 bzw. 6 Stunden lang mit 3%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht, dann auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, der Filterinhalt ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust, den die Rückstände bei dieser Behandlung erlitten, ist freilich nicht ausschließlich auf die Auflösung von Hemicellulosen zurückzuführen. Denn diese Rückstände enthielten auch noch Proteinstoffe, von denen beim Kochen mit 3%iger Säure ein Teil in Lösung ging. Allerdings waren die Schalen vorher zur Entfernung von Proteinstoffen mit 0,25%iger kalter Natronlauge behandelt worden; wie aber oben schon mitgeteilt worden ist, gingen die genannten Stoffe nur zum kleineren Teile in die alkalische Lösung ein. Da aber der Proteingehalt der meisten Schalen sehr gering und da er durch die Behandlung der Schalen mit verdünnter Natronlauge zwar nicht beseitigt, aber doch erniedrigt worden war, so kann der durch das Vorhandensein dieser Stoffe in den Untersuchungsobjekten bedingte Fehler nicht von großem Belang gewesen sein.<sup>1)</sup> Es darf also angenommen werden, daß der beim Kochen mit 3%iger Schwefelsäure entstandene Gewichtsverlust der Rückstände wenigstens zum größten Teile durch die Auflösung von Hemicellulosen verursacht worden war.

---

<sup>1)</sup> Anders war es nur bei einzelnen Objekten, z. B. bei den Samenschalen des Kürbis, die relativ reich an Proteinstoffen waren (man vgl. die früher gemachte Angabe).

Die in der beschriebenen Weise erhaltenen Resultate<sup>1)</sup> haben wir in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Rückstand aus Samenschalen	Gewichtsverlust der Trockensubstanz der Rückstände	
	bei 3stündigem Kochen mit 3%iger Säure.	bei 6stündigem Kochen mit 3%iger Säure.
von <i>Pinus Cembra</i>	27,7 %	30,1 %
» <i>Helianthus annuus</i>	27,8 %	30,2 %
» <i>Lupinus albus</i>	—	35,6 %
» <i>Phaseolus vulgaris</i> <sup>2)</sup>	—	40,0 %
» <i>Cucurbita Pepo</i>	—	30,86 %
» <i>Ricinus communis</i>	11,83 %	17,59 %
» <i>Amygdalus communis</i>	—	40,83 %
» <i>Juglans regia</i>	—	50,83 %
Rückstand der Fruchtschalen		
von <i>Juglans regia</i>	—	34,28 %
» <i>Corylus avellana</i>	29,06 %	34,68 %
» <i>Fagus silvatica</i>	—	33,57 %

An die Zahlen der Tabelle sind einige Bemerkungen anzuknüpfen. Aus den für die Schalen von *Pinus Cembra*, *Helianthus annuus*, *Ricinus communis* und *Corylus avellana* erhaltenen Resultaten ergibt sich, daß durch die 3%ige Schwefelsäure bei 6stündigem Kochen mehr Substanz gelöst worden war, als bei dreistündigem Kochen. Doch ist die Differenz nur bei *Corylus avellana* und *Ricinus communis* bedeutend; von Einfluß war hier vielleicht der hohe Gehalt der Schalen an braungefärbten Substanzen (man vgl. die weiter unten folgende Angabe). Ein Versuch mit noch längerer, nämlich neunstündiger Kochdauer liegt nur für *Pinus Cembra* vor; in diesem Versuche waren 31,6% in Lösung gegangen, während bei sechsstündigem Kochen 30,1% gelöst worden waren. Man wird im

<sup>1)</sup> In betreff der analytischen Belege zu diesen und zu den später ausgeführten Bestimmungen verweisen wir auf die oben schon zitierte Inauguraldissertation von Ch. Godet.

<sup>2)</sup> Die für diesen Versuch verwendeten Samenschalen von *Phaseolus vulgaris* stammten zum Teil von Samen, die noch nicht völlig ausgekeimt waren.



Hinblick auf diese Zahlen annehmen dürfen, daß in der Regel die Hauptmenge der in den Schalen enthaltenen Hemicellulosen nach 3 bis 4 stündigem Kochen mit 3%iger Schwefelsäure sich gelöst hatte. Es ist nicht unmöglich, daß der bei längerem Kochen noch eingetretene Gewichtsverlust vorzugsweise auf die Auflösung von Cellulose oder von Schalenbestandteilen noch unbekannter Natur zurückzuführen ist.

Die Zahlen der obigen Tabelle beziehen sich auf die Trockensubstanz der bei Behandlung der Schalen mit kalter 0,25%iger Natronlauge, Wasser, Alkohol und Äther verbliebenen Rückstände. Selbstverständlich würden diese Zahlen sich etwas erniedrigen, wenn man sie für die Trockensubstanz der ganzen Schalen berechnete. Doch würden die Differenzen in der Regel nicht bedeutend sein, da die Schalen bei der Behandlung mit den im vorigen genannten Lösungsmitteln nicht viel an Gewicht verlieren. Eine Ausnahme bilden die Samenschalen von *Amygdalus communis* und *Juglans regia*, welche 15—16% Ätherextrakt enthalten. Bei diesen Schalen, die aus weichen Häuten bestehen, war nach der obigen Tabelle der Gewichtsverlust beim Kochen mit 3%iger Schwefelsäure besonders hoch, nämlich gleich 40—50%.

Auch für die Samen- und Fruchtschalen von *Triticum vulgare* liegt eine Bestimmung vor. Als Material für dieselbe diente sogenannte Schalenkleie, die zuvor vom Stärkemehl sowie von den in kalter verdünnter Natronlauge, Alkohol und Äther löslichen Stoffen befreit worden war. Dieses Material verlor beim Kochen mit 3%iger Schwefelsäure mehr als 50% an Gewicht. Dieser Gewichtsverlust kann wenigstens in der Hauptsache auf die Lösung der in diesen Samen- und Fruchtschalen enthaltenen Hemicellulosen zurückgeführt werden.

Wir haben auch noch die Furfurolmengen bestimmt, welche von einigen der für die vorstehenden Versuche benutzten Objekte, sowie von den bei 6 stündigem Kochen dieser Objekte mit 3%iger Schwefelsäure verbliebenen Rückständen bei der Destillation mit Salzsäure geliefert wurden. Unter der nicht ganz zweifelsfreien Voraussetzung, daß dieses Furfurol ausschließlich aus Pentosanen entstanden war, läßt sich daraus

nicht nur der Pentosengehalt der Untersuchungsobjekte, sondern auch die aus ihnen durch die 3%ige Schwefelsäure gelöste Pentosanmenge berechnen.<sup>1)</sup>

Rückstand aus Samenschalen	Pentosan- gehalt.	In Lösung gegangene Pentosanmenge.
von <i>Pinus Cembra</i>	27,2%	20,2%
» <i>Lupinus albus</i>	27,4%	18,9%
» <i>Cucurbita Pepo</i>	9,8%	—
» <i>Ricinus communis</i>	18,8%	—
» <i>Amygdalus communis</i>	19,5%	16,3%
» <i>Juglans regia</i>	11,7%	9,4%
Rückstand aus Fruchtschalen		
von <i>Juglans regia</i>	29,4%	23,2%
» <i>Fagus silvatica</i>	27,3%	22,7%
» <i>Corylus avellana</i>	32,4%	31,3%

Aus einer Vergleichung der in der zweiten Kolumne der vorstehenden Tabelle enthaltenen Zahlen mit denjenigen, die in der vorhergehenden Tabelle für den beim Kochen mit 3%iger Schwefelsäure eingetretenen Gewichtsverlust der gleichen Objekte angegeben sind, ist zu folgern, daß bei manchen Objekten  $\frac{2}{3}$  der durch 3%ige Schwefelsäure gelösten Stoffe Pentosane waren. Niedrigere Zahlen ergeben sich jedoch für die Schalen von *Cucurbita Pepo*, *Juglans regia* und *Amygdalus communis*.<sup>2)</sup>

Daß auch die beim Kochen der Untersuchungsobjekte mit

<sup>1)</sup> Die Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß außer einem abgewogenen Quantum des betreffenden Objectes auch der beim Kochen der gleichen Quantität dieses Objectes mit 3%iger Schwefelsäure verbliebene Rückstand für die Furfurolbestimmung verwendet wurde. Aus der Differenz der in diesen Bestimmungen erhaltenen Resultate konnte dann ohne weiteres die beim Kochen mit 3%iger Schwefelsäure in Lösung gegangene Pentosanmenge abgeleitet werden. Die oben angegebenen Zahlen bedeuten Prozente der Trockensubstanz der Untersuchungsobjekte. In betreff der analytischen Belege verweisen wir auf die Inauguraldissertation von Ch. Godet.

<sup>2)</sup> Wir haben oben schon darauf aufmerksam gemacht, daß die weichen, unter der harten Fruchtschale liegenden Samenschalen von *Juglans regia* und *Amygdalus communis* in ihrer Zusammensetzung von derjenigen jener Fruchtschalen sowie auch vieler anderer Samenschalen sehr stark abweichen.

3%iger Schwefelsäure verbliebenen Rückstände noch Pentosane enthielten, ist eine Schlußfolgerung, die mit den weiter unten mitgeteilten Versuchsergebnissen in Übereinstimmung steht; wie aus den dort gemachten Angaben zu ersehen ist, schloß auch die aus diesen Rückständen dargestellte Cellulose noch Pentosane ein.

#### B. Bestandteile des in heißer 3%iger Schwefelsäure unlöslichen Teils der Zellwandungen.

Die Rückstände, die beim Kochen der zuvor mit verdünnter Natronlauge, Alkohol und Äther extrahierten Schalen mit 3%iger Schwefelsäure verbleiben, schließen neben Cellulose und inkrustierenden Substanzen (Lignin usw.) noch andere Bestandteile ein. Von diesen Bestandteilen nennen wir hier zuerst eine im Verhalten mit Holzgummi (Xylan) übereinstimmende Substanz, die sich aus jenen Rückständen durch kalte, 5%ige Natronlauge extrahieren läßt. Wenn man die durch Filtration vom Ungelösten getrennte alkalische Lösung mit Salzsäure oder Essigsäure neutralisiert und dann noch Weingeist zufügt, so erhält man einen Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Weingeist und Trocknen eine zerreibliche Masse bildet. Dieses Produkt gibt beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure die Reaktion der Pentosane und liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine glukosehaltige Lösung.

Wir haben ein Produkt solcher Art aus den Samenschalen von *Pinus Cembra*, *Lupinus albus*, *Phaseolus vulgaris* und *Helianthus annuus* sowie aus den braunen Fruchtschalen von *Juglans regia* und *Corylus avellana* dargestellt. Das aus *Phaseolus vulgaris* erhaltene Produkt war so dunkel gefärbt, daß die Pentosanreaktion mit Phloroglucinsalzsäure mit demselben nicht ausgeführt werden konnte; es wurde aber konstatiert, daß dieses Produkt bei der Destillation mit Salzsäure viel Furfurol lieferte. In zwei Fällen, nämlich für die aus *Pinus Cembra* und *Lupinus albus*, erhaltenen Produkte konstatierten wir, daß dieselben bei der Hydrolyse Xylose lieferten. Über die Reindarstellung dieser Zuckerart ist noch folgendes anzugeben: die

beim Kochen des bezüglichen Produkts mit 3%iger Schwefelsäure erhaltene Lösung wurde zur Reinigung zunächst mit etwas Phosphorwolframsäure versetzt und sodann der Filtration unterworfen; hierauf wurde sie durch Zusatz von Baryumhydroxyd von der Schwefelsäure befreit und nun im Wasserbade zum Sirup eingedunstet. Den Sirup behandelten wir mit kochendem 95%igem Weingeist. Die nach dem Erkalten von dem ziemlich starken Rückstande abgegossene Lösung wurde eingedunstet, der Verdampfungsrückstand wieder mit heißem Alkohol behandelt. Die dabei erhaltene Lösung lieferte beim langsamen Verdunsten über konzentrierter Schwefelsäure bald Krystalle; dieselben wurden aus Weingeist umkrystallisiert. Der in dieser Weise erhaltene Zucker glich im Aussehen der Xylose und gab beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrote Flüssigkeit. Die Untersuchung im Polarisationsapparate gab folgende Resultate:

#### Präparat aus den Schalen von Pinus Cembra.

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 1,021 g enthielt, drehte bei 19° C. im 200 mm-Rohr 11,0° S. V. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]_D^{19} = + 18,5^\circ$ .

#### Präparat aus den Schalen von Lupinus albus.

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,9930 g Substanz enthielt, drehte bei 18° C. im 200 mm-Rohre 10,8° S. V. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]_D^{18} = + 18,7^\circ$ .

Für reine Xylose wird bekanntlich  $[\alpha]_D^{18} = + 18-19^\circ$  angegeben. Die von uns gefundenen Zahlen stimmen also sehr gut auf Xylose. Das aus einem Gemisch der beiden Präparate hergestellte Osazon schmolz, nachdem es dreimal aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert worden war, bei 162—163°. Nach Tollens schmilzt das Osazon der Xylose bei 161°. Die kleine Differenz ist nicht von Belang, da bekanntlich der Schmelzpunkt der meisten Osazone je nach der Art des Erhitzens schwankt.

Die aus den Schalen von Lupinus albus erhaltene Xyloseausbeute war relativ groß; bei Verarbeitung von 150 g solcher Schalen erhielten wir ca. 3,5 g reine, krystallisierte Xylose (selbstverständlich war die Reindarstellung mit Substanzver-

lusten verbunden.) Die Schalen von *Pinus Cembra* lieferten eine geringere Ausbeute. Die Quantität des in oben beschriebener Weise erhaltenen «Holzgummis» betrug bei den zuletzt genannten Schalen ca. 5%, bei den Schalen von *Lupinus albus* ca. 8%. Allem Anschein nach bestand dieses Produkt nicht ausschließlich aus Xylan; wahrscheinlich schloß es auch Protein-  
stoffe in kleiner Quantität ein.

Man kann die Frage aufwerfen, ob die in diesen Versuchen erhaltene Xylose einem beim Kochen der Schalen mit 3%iger Schwefelsäure der Auflösung entgangenen Reste der Hemicellulosen entstammte. Diese Frage kann wenigstens für die Schalen von *Lupinus albus* mit Sicherheit verneint werden. Denn die in diesen Schalen enthaltenen Hemicellulosen lieferten bei der Hydrolyse nicht Xylose, sondern Arabinose, welche leicht rein dargestellt werden konnte. Offenbar entstammte die Xylose einem Zellwandbestandteil, der gegen heiße 3%ige Schwefelsäure widerstandsfähig war, aber durch kalte 5%ige Natronlauge gelöst wurde; bei der Auflösung erfuhr dieser Bestandteil aber eine solche Veränderung, daß er nun durch kochende verdünnte Schwefelsäure leicht in Glukose übergeführt werden konnte.

Daß in den Samen und Fruchtschalen neben Hemicellulosen echte, bei der Hydrolyse in d-Glukose (Traubenzucker) übergehende Cellulose enthalten sei, konnte von vornherein angenommen werden; auch ist dies für die Samenschalen von *Lupinus luteus* sowie für die Samen- und Fruchtschale von *Triticum vulgare* durch Versuche, die in unserem Laboratorium ausgeführt wurden, früher schon nachgewiesen worden.<sup>1)</sup> Es schien angezeigt, noch einige andere Schalen in der gleichen Richtung zu untersuchen. Wir haben daher aus den Samenschalen von *Pinus Cembra*, *Cucurbita Pepo* und *Helianthus annuus* sowie aus den Fruchtschalen von *Juglans regia* und *Corylus avellana* Cellulose dargestellt, dieselbe der Hydrolyse unterworfen und die dabei entstandenen Glukosen untersucht. Die Darstellung der Cellulose geschah sowohl bei den oben genannten wie bei einigen andern von uns verwendeten Schalen-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XVI, S. 387.

arten nach dem Verfahren von F. Schulze. Wir hielten uns dabei an die in den Handbüchern gegebene Vorschrift; doch zeigte sich, daß die gepulverten Samen- und Fruchtschalen, obwohl sie meistens zuvor nicht nur mit kochender 3%iger Schwefelsäure, sondern auch mit Alkohol und Äther behandelt worden waren,<sup>1)</sup> zur Gewinnung einer weißen Cellulose von gleichmäßiger Beschaffenheit meistens weit länger als 14 Tage mit der oxydierenden Mischung (Kaliumchlorat und Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,1) in Berührung gelassen werden mußten. In der Regel ließen wir jenes Gemisch 6—7 Wochen lang, zuweilen sogar noch länger, auf das cellulosehaltige Material einwirken. Dann wurde letzteres, nach dem Abfiltrieren und Auswaschen, in vorgeschriebener Weise mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit behandelt, hierauf mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Alle Objekte lieferten bei dieser Behandlung ein weißes Produkt, welches das Verhalten der Cellulose zeigte. Daß man jedoch auf diesem Wege keine absolut reine Cellulose erhält und daß letztere während der Darstellung schon gewisse Änderungen in ihren Eigenschaften erfährt, ist bekanntlich nachgewiesen worden; doch ist dies ein Umstand, der für das bei unserer Untersuchung verfolgte Ziel nicht von Bedeutung ist.

Wie groß die aus den oben genannten Schalen von uns erhaltene Ausbeute an Cellulose war, ist aus der nachfolgenden Tabelle zu ersehen.

Die Samenschalen von:

Pinus Cembra	lieferten	34,0 %	Cellulose,
Cucurbita Pepo	»	34,8 %	»
Helianthus annuus	»	36,5 %	»

Die Fruchtschalen von:

Juglans regia	lieferten	höchstens	25,0 <sup>2)</sup> %	Cellulose,
Corylus avellana	»	»	25,0 %	»
Fagus silvatica	»	»	21,5 %	»

<sup>1)</sup> Bei einigen Schalenarten ist allerdings das Auskochen mit 3%iger Schwefelsäure unterblieben.

<sup>2)</sup> Bei Juglans und Corylus wurden die Bestimmungen nicht ganz quantitativ ausgeführt.

Die bei Behandlung der gepulverten Schalen mit 0,25 %iger Natronlauge, Wasser, Alkohol und Äther und darauf folgendem Erhitzen mit 3 %iger Schwefelsäure verbliebenen Rückstände, welche zur Darstellung von Cellulose dienten, erlitten bei Einwirkung des Gemisches von Kaliumchlorat und verdünnter Salpetersäure starke Gewichtsverluste, woraus man auf das Vorhandensein einer bedeutenden Quantität von Lignin schließen darf.<sup>1)</sup> Aber auch die braun gefärbten Substanzen unbekannter Art, die in den meisten Schalen enthalten waren und durch das genannte Oxydationsgemisch nur langsam zerstört wurden, fanden sich allem Anschein nach in ansehnlicher Menge vor. Auf den Gehalt der Schalen an diesen Substanzen wird es hauptsächlich zurückzuführen sein, daß die Behandlung derselben mit dem Gemisch von Kaliumchlorat und Salpetersäure weit länger als 2 Wochen fortgesetzt werden mußte, um farblose Cellulose zu erhalten.

Alle in der beschriebenen Weise erhaltenen Cellulosepräparate gingen partiell in Lösung, als sie 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur mit 5 %iger Natronlauge in Berührung gelassen wurden. Die durch Filtration vom Rückstände getrennten Lösungen gaben starke Fällungen, als sie mit Salzsäure oder Essigsäure neutralisiert und sodann mit viel Weingeist vermischt wurden. Die gefällten Substanzen bildeten nach dem Abfiltrieren und Trocknen farblose oder wenig gefärbte zerreibliche Massen, die beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure kirschrote Flüssigkeiten gaben und bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol in großer Quantität lieferten. Von E. Schulze und E. Winterstein<sup>2)</sup> ist nachgewiesen worden, daß ein in der gleichen Weise gewonnenes Produkt, für dessen Darstellung Cellulose aus den Samenschalen von *Lupinus luteus* gedient hatte, bei der Hydrolyse Xylose lieferte. Das Gleiche gilt für die in der beschriebenen

<sup>1)</sup> Nach einer von früher her vorliegenden Angabe sollen die braunen Fruchtschalen von *Juglans regia* ca. 50% Lignin enthalten; doch kann das für diese Bestimmung verwendete Verfahren nicht als einwurfsfrei bezeichnet werden.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XVI, S. 430.

Weise von uns erhaltenen Produkte, dies ergab sich aus einem Versuche, für den ein Gemenge der aus den verschiedenen Cellulosepräparaten gewonnenen Substanzen solcher Art verwendet wurde. Dieses Gemenge wurde, nachdem es zuvor durch Erhitzen mit verdünntem Weingeist von beigemengtem Chlornatrium<sup>1)</sup> befreit worden war, einige Stunden lang mit 2½ %iger Schwefelsäure gekocht, die dabei entstandene glukosehaltige Lösung sodann in bekannter Weise verarbeitet. Der beim Eindunsten der zuvor mittels Baryt von der Schwefelsäure befreiten Lösung erhaltene Sirup wurde mit Weingeist erhitzt, die dabei gewonnene Lösung ganz ebenso behandelt, wie es oben bei Beschreibung der mit dem «Holzgummi» ausgeführten Versuche angegeben worden ist. Sie lieferte dann beim langsamen Verdunsten über konzentrierter Schwefelsäure Krystalle; dieselben wurden durch Umkrystallisieren gereinigt. Sie glichen im Aussehen der Xylose und gaben beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrote Flüssigkeit. Die Untersuchung im Polarisationsapparat gab folgendes Resultat: Ein wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,3937 g Substanz enthielt, drehte im 200 mm-Rohr bei 17,5° C. 4,2° S. V. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]_D = + 18,3^\circ$ . Dies entspricht dem Drehungsvermögen der Xylose. Ein aus unserm Präparat in bekannter Weise dargestelltes Osazon schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist bei 159°, nach nochmaligem Umkrystallisieren aus dem genannten Lösungsmittel bei 161°. Nach Tollens schmilzt das reine Osazon der Xylose bei 161°.

Die im vorigen gemachten Angaben beweisen, daß durch die 5 %ige Natronlauge aus den Cellulosepräparaten Xylan extrahiert wurde. Die Quantität der aus dem Extrakt durch Weingeist gefällten Substanz, die höchstwahrscheinlich nicht ausschließlich aus Xylan bestand, betrug in einigen Fällen ungefähr 10 % vom Gewicht der Cellulose, war aber in andern Fällen geringer.

Man kann nicht annehmen, daß das in den Cellulose-

<sup>1)</sup> Das beim Neutralisieren der alkalischen Lösung mit Salzsäure entstandene Chlornatrium war durch den Weingeist partiell ausgefällt worden.



präparaten enthaltene Xylan ein der Auflösung durch die verdünnte Schwefelsäure entgangener Rest der Hemicellulosen war. Zur Begründung dieser Behauptung ist zunächst darauf hinzuweisen, daß die Schalen behufs Darstellung von Cellulose nicht nur mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, sondern auch einige Wochen lang der Einwirkung eines Gemisches von verdünnter Salpetersäure und Kaliumchlorat ausgesetzt wurden. Daß dabei die Hemicellulosen vollständig gelöst wurden, war von vornherein für sehr wahrscheinlich zu erklären; ein Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme liegt in der Tatsache, daß der bei Hydrolyse der Cellulosepräparate erhaltene Glukosesirup in keinem Falle bei der Oxydation durch Salpetersäure Schleimsäure lieferte — auch dann nicht, wenn aus den in den bezüglichen Schalen enthaltenen Hemicellulosen bei der Hydrolyse Galaktose entstand. Ein Beweis für obige Behauptung liegt ferner in den an den Schalen von *Lupinus luteus* gemachten Beobachtungen. Die in diesen Schalen enthaltenen Hemicellulosen lieferten bei der Hydrolyse Arabinose, während ein aus den gleichen Schalen dargestelltes Cellulosepräparat Xylan einschloß.

Aus den im vorigen gemachten Mitteilungen ist zu ersehen, daß man sowohl aus den beim Erhitzen der Schalen mit 3%iger Schwefelsäure verbliebenen Rückständen als auch aus den daraus dargestellten Cellulosepräparaten durch Extraktion mit 5%iger Natronlauge Xylan gewinnen kann. Es liegt kein genügender Grund für die Annahme vor, daß das auf diesen beiden Wegen erhaltene Xylan zwei verschiedenen Zellwandbestandteilen entstammte. Ohne Zweifel aber war das Xylan in den Zellwandungen in einer gegen verdünnte Mineral-säuren widerstandsfähigen Form vorhanden. Beim Auflösen in kalter 5%iger Natronlauge wurde es so verändert, daß es nun durch Kochen mit 2½—3%iger Schwefelsäure leicht in Xylose übergeführt werden konnte.

Die durch Behandlung mit kalter 5%iger Natronlauge vom Xylan befreiten Cellulosepräparate wurden, nachdem sie zuerst mit Wasser, dann mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen worden waren, unter Befolgung der von Flechsig

(loc. cit.) gegebenen Vorschrift mit Hilfe von 75% iger Schwefelsäure der Hydrolyse unterworfen. In allen Fällen lieferte die dabei erhaltene Glukoselösung beim Eindunsten einen fast farblosen Sirup, der sich binnen zirka einer Woche in eine, nur wenig Mutterlauge einschließende Krystallmasse verwandelte. Die Krystalle wurden zur Entfernung der Mutterlauge auf Tonplatten gebracht, hierauf bei 40—50° getrocknet und sodann meistens aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die so gewonnenen Produkte erwiesen sich als d-Glukose (Traubenzucker). Die Untersuchung im Soleil-Ventzkeschen Polarisationsapparate gab folgende Resultate:

Präparat aus den Fruchtschalen von *Juglans regia*.

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 1,0 g Substanz enthielt, drehte im 200 mm-Rohr bei 19° C. 30,16° S. V. (Mittelwert) nach rechts; demnach ist  $[\alpha]^D = + 51,9^\circ$ .

Präparat aus den Samenschalen von *Cucurbita Pepo*.

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 1 g Substanz enthielt, drehte im 200 mm-Rohr bei 19° C. 31,0° S. V. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]^D = + 53,3^\circ$ .

Präparat aus den Samenschalen von *Pinus Cembra*.

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 1,0 g Substanz enthielt, drehte im 200 mm-Rohr bei 19° C. 30,9° S. V. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]^D = + 53,1^\circ$ .

Diese Zahlen liegen dem für d-Glukose in den Handbüchern angegebenen Werte ( $[\alpha]^D = + 52,7^\circ$ ) sehr nahe. Eine Bestätigung der Schlußfolgerung, daß d-Glukose vorlag, lieferten noch die Resultate, welche bei Untersuchung des in bekannter Weise dargestellten Osazons erhalten wurden. Nachdem die Osazonpräparate zweimal aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert worden waren, bestimmten wir ihren Schmelzpunkt; dabei wurden folgende Zahlen erhalten:

Präparat	Schmelzpunkt
a aus <i>Juglans regia</i>	203—204°
b aus <i>Cucurbita Pepo</i>	203—204°
c aus <i>Pinus Cembra</i>	205°

Für ein aus reiner d-Glukose dargestelltes Osazonpräparat fanden wir unter völlig gleichen Versuchsbedingungen einen Schmelzpunkt von 205°.

Das Glukosepräparat, welches bei Hydrolyse der aus den Fruchtschalen von *Corylus avellana* gewonnenen Cellulose dargestellt war, wurde nicht aus Methylalkohol, sondern aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert. Die dabei erhaltenen Krystalle erwiesen sich als das Hydrat der d-Glukose. Die Untersuchung im Polarisationsapparate ergab folgendes Resultat:

Eine wässerige Lösung, die in 10 ccm 0,992 g Substanz enthielt, drehte im 200 mm-Rohr bei 17,5° C. 26,8° S. V. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]^D = + 46,8^\circ$ .

Nach den in den Handbüchern sich findenden Angaben ist für das Hydrat der d-Glukose  $[\alpha]^D = + 47,9^\circ$ . Eine Bestätigung der Annahme, daß d-Glukose vorlag, wird dadurch gegeben, daß der Zucker bei der nach der Vorschrift von Tollens und Gans (loc. cit.) ausgeführten Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Zuckersäure lieferte. Letztere wurde in das schwer lösliche saure Kaliumsalz übergeführt. Aus diesem Salze stellten wir sodann das Silbersalz dar, indem wir das Kaliumsalz unter Zusatz von etwas Ammoniak in Wasser lösten und die Lösung mit Silbernitrat versetzten. Bei der Analyse des im Vakuumexsikkator getrockneten Salzes ergab sich folgendes Resultat: 0,3108 g Substanz gaben 0,1593 g Ag = 51,4% Ag.

Die Theorie verlangt für zuckersaures Silber einen Silbergehalt von 50,9%.

Die Glukose, die bei der Hydrolyse der aus den Samenschalen von *Helianthus annuus* dargestellten Cellulose erhalten worden war, wurde nicht umkrystallisiert und auch nicht im Polarisationsapparate untersucht; wir beschränkten uns darauf, zu prüfen, ob sie bei der Oxydation Zuckersäure lieferte. Dies war in der Tat der Fall. Die genannte Säure wurde zuerst in das schwer lösliche saure Kaliumsalz, dann in der oben angegebenen Weise in das Silbersalz übergeführt. Bei der Analyse dieses Salzes erhielten wir folgendes Resultat:

0,1376 g Substanz lieferten 0,0708 g Ag = 51,45% Ag.

Alle aus den Samen- und Fruchtschalen von uns dargestellten Cellulosepräparate lieferten also bei der Hydrolyse als Hauptprodukt d-Glukose. Das gleiche Resultat wurde, wie schon oben erwähnt worden ist, früher bei den in unserem Laboratorium untersuchten Cellulosepräparaten aus den Samenschalen von *Lupinus luteus* und den Samen- und Fruchtschalen von *Triticum vulgare* erhalten. Alle Cellulosepräparate schlossen aber auch ein durch kalte 5%ige Natronlauge extrahierbares Pentosan ein; letzteres erwies sich als Xylan.

Galaktose konnte unter den bei Hydrolyse der Cellulose erhaltenen Produkten nicht nachgewiesen werden. Für die Prüfung auf diese Zuckerart dienten Cellulosepräparate, die aus den Samenschalen von *Lupinus luteus*, *Lupinus albus*, *Phaseolus vulgaris* und *Helianthus annuus*, sowie aus den Fruchtschalen von *Juglans regia* und *Corylus avellana* dargestellt worden waren. Die bei Hydrolyse dieser Präparate erhaltene Glukose lieferte in keinem Falle bei der Oxydation Schleimsäure. Das gleiche Resultat wurde auch bei einigen Cellulosepräparaten, die früher in unserem Laboratorium untersucht wurden, erhalten.

Auch Mannose konnte in der Glukose, die bei Hydrolyse der aus den Schalen dargestellten Cellulose resultierte, nicht nachgewiesen werden. Für die Prüfung auf diese Zuckerart dienten die Cellulosepräparate, die aus den Samenschalen von *Lupinus luteus*, *Lupinus albus*, *Phaseolus vulgaris*, *Cucurbita Pepo*, *Pinus Cembra* und *Helianthus annuus*, sowie aus den Fruchtschalen von *Juglans regia* und *Corylus avellana* dargestellt worden waren.

Überblickt man die im zweiten Abschnitt unserer Abhandlung mitgeteilten Versuchsergebnisse, so sieht man, daß alle von uns untersuchten Samen- und Fruchtschalen Hemicellulosen in reichlicher Menge enthielten, daß daneben aber nicht nur echte, in Traubenzucker überführbare Cellulose, sondern auch ein Xylan sich vorfand. Galaktan und Mannan konnten in den aus den Schalen dargestellten Cellulosepräparaten in keinem Falle nachgewiesen werden.

Die beim Kochen der Schalen mit 3%iger Schwefelsäure

verbliebenen Rückstände erlitten, wie oben schon erwähnt wurde, bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure und Kaliumchlorat stets sehr starke Gewichtsverluste. Letztere sind auf die Zerstörung nicht nur des Lignins, sondern auch der braun gefärbten Substanzen, die in vielen Schalen enthalten waren, zurückzuführen. Allem Anschein nach war die Quantität der letzteren Schalenbestandteile häufig eine recht bedeutende. Auf ihr Vorhandensein ist es auch wohl vorzugsweise zurückzuführen, daß jene Rückstände meistens ca. 6 Wochen lang, in manchen Fällen sogar noch länger, mit dem Oxydationsgemisch behandelt werden mußten, um eine weiße Cellulose von gleichmäßiger Beschaffenheit zu liefern. Als besonders widerstandsfähig erwiesen sich die braun gefärbten Substanzen, die in den Samenschalen von *Ricinus communis* enthalten waren; wir mußten diese Samenschalen ca. 12 Wochen lang mit verdünnter Salpetersäure und Kaliumchlorat behandeln, um aus ihnen weiße Cellulose zu erhalten. Das Gewicht der letzteren betrug nur ca. 10% vom Gewicht der Trockensubstanz der Schalen. Weit rascher gelang die Darstellung solcher Cellulose aus den Samenschalen von *Lupinus luteus* und *Lupinus albus*; hier war nur 3wöchentliche Behandlung mit dem genannten Oxydationsgemisch erforderlich.

Daß die braun gefärbten Schalenbestandteile durch Oxydation zerstört wurden, ist auch aus Versuchen zu schließen, in denen wir fein zerriebene Samen- und Fruchtschalen oder die beim Kochen der letzteren mit 3%iger Schwefelsäure verbliebenen Rückstände mit verdünnter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,15 erhitzen. Dabei entwickelten sich unter starkem Aufschäumen braunrote Dämpfe in reichlicher Menge; die durch Filtration und Auswaschen mit Wasser von den Lösungen getrennten Rückstände waren weiß oder gelblich gefärbt und zeigten das Verhalten einer, allerdings noch unreinen, Cellulose.

Schließlich ist noch zu erwähnen; daß einige unserer Untersuchungsobjekte, z. B. die Samenschalen von *Pinus Cembra* und *Phaseolus vulgaris* sowie die Fruchtschalen von *Juglans regia* und *Corylus avellana*, sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure schön rot färbten. Auf welchen

Schalenbestandteil diese Färbung zurückzuführen ist, wissen wir nicht. Nicht unmöglich ist es, daß Gerbstoffe dabei eine Rolle spielten. Wasserlösliche Gerbstoffe fanden sich aber in den Schalen meistens nur in sehr kleiner Menge vor und schienen zuweilen ganz zu fehlen.

#### **Zusammenfassung der Resultate.**

Die Untersuchungen, deren Ergebnisse im vorigen mitgeteilt worden sind, hatten den Zweck, einen möglichst vollständigen Überblick über die in den Pflanzensamen enthaltenen Kohlenhydrate zu gewinnen. Zur Erreichung dieses Zieles war es nötig, eine ansehnliche Zahl von Samenarten zu untersuchen. Ein Teil der bezüglichen Versuche ist schon vor Jahren in unserem Laboratorium ausgeführt worden; die dabei erhaltenen, früher schon publizierten Resultate sind, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, in dieser Abhandlung mit berücksichtigt worden.

Was zunächst die Kerne der Samen betrifft, so konnten wir darin Monosaccharide (Hexosen oder Pentosen) in keinem Falle nachweisen. In großer Verbreitung fand sich dagegen Rohrzucker vor. Von den 27 Samenarten, aus denen wir diese Zuckerart darzustellen versuchten, gaben nur 2, nämlich die Samen der gelben und der blauen Lupine ein negatives Resultat; vielleicht war aber auch hier Rohrzucker vorhanden, jedoch nur in so kleiner Menge; daß die Isolierung nicht gelang. Der Rohrzucker wurde stets von anderen wasserlöslichen Kohlenhydraten begleitet. Meistens lieferten die letzteren bei der Oxydation Schleimsäure, woraus man schließen darf, daß bei ihrer Hydrolyse Galaktose entstand. Allem Anschein nach finden sich Kohlenhydrate solcher Art in den Samen in eben so großer Verbreitung vor, wie der Rohrzucker. Ihre Reindarstellung stieß meistens auf Schwierigkeiten: von den neun Objekten, die für die bezüglichen Versuche verwendet wurden, lieferten nur drei, nämlich der Embryo des Weizenkorns und die Samen der gelben und blauen Lupine, gut charakterisierte Produkte, die teils mit völliger Sicherheit, teils mit großer Wahrscheinlichkeit für homogene Substanzen erklärt

werden konnten. Drei Glukosen waren es, deren Entstehung bei Hydrolyse der wasserlöslichen Kohlenhydrate sich nachweisen ließ, nämlich d-Glukose (Traubenzucker), Fruktose und Galaktose. Daß daneben auch Mannose sich bildete, konnten wir in keinem Falle nachweisen.

Die aus den Kernen dargestellten Wasserextrakte lieferten bei der Destillation mit Salzsäure nur sehr wenig, in einigen Fällen gar kein Furfurol, woraus zu schließen ist, daß wasserlösliche Pentosane in den Kernen nur in sehr kleiner Menge sich vorfanden und zuweilen ganz felten. Etwas größer war die Furfurolquantität nur bei fünf Objekten; doch betrug auch hier der aus der Furfurolmenge berechnete Pentosangehalt weniger als 1% der Trockensubstanz der Kerne. Was für Pentosane hier vorhanden waren, läßt sich nicht sicher sagen, doch ist darauf hinzuweisen, daß an der Konstitution des in zwei Samenarten nachgewiesenen Vernins eine Pentose beteiligt zu sein scheint.

Es ist bemerkenswert, daß die in den Kernen von uns vorgefundenen, teils zu den Disacchariden, teils zu den Polysacchariden gehörenden wasserlöslichen Kohlenhydrate ausschließlich oder fast ausschließlich von drei Glukosen, nämlich d-Glukose, Fruktose und Galaktose sich ableiten; dabei ist auch noch darauf hinzuweisen, daß die in der Einleitung erwähnten wasserlöslichen Kohlenhydrate, die man neben Stärkemehl in Cerealiensamen gefunden hat, bei der Hydrolyse entweder d-Glukose oder Fruktose liefern. Da nun nicht daran zu zweifeln ist, daß diese wasserlöslichen Kohlenhydrate als Reservestoffe dienen, und daß sie vor ihrer Verwendung in den wachsenden Keimpflänzchen in die genannten Glukosen übergehen, so darf man annehmen, daß letztere für die Ernährung der Pflänzchen besonders geeignet sind.

Neben den im vorigen genannten Stoffen finden sich in den Kernen in Wasser unlösliche Kohlenhydrate vor; als solche sind Stärkemehl, Cellulose und Hemicellulosen zu nennen. In stärkemehlfreien, fettarmen Kernen treten die Hemicellulosen in bedeutender Quantität auf; daß sie hier als Reservestoffe dienen, ist mit Sicherheit nachgewiesen worden. Aber auch Kerne,

welche viel Stärkemehl enthalten, schließen neben letzterem Hemicellulosen ein, und auch in sehr fettreichen Kernen fanden sich solche Stoffe vor, freilich nur in sehr geringer Quantität. Es scheint also, daß die Hemicellulosen in den Kernen der Samen in allgemeiner Verbreitung auftreten. Bei der Hydrolyse lieferten viele Hemicellulosen Galaktose in bedeutender Quantität, andere dagegen Mannose; daneben entstand in vielen Fällen eine Pentose, und zwar war dies, so weit es festgestellt worden ist, Arabinose. Stets aber trat letztere in bezug auf die Quantität gegenüber den anderen Glukosen stark zurück. So viel bekannt ist, liefern die in den Kernen enthaltenen Hemicellulosen bei der Hydrolyse stets ein Gemenge mehrerer Glukosen, niemals nur ein einziges Produkt solcher Art.

Der in heißen verdünnten Mineralsäuren unlösliche Teil der Zellwandungen der Kerne enthielt nach den mit fünf Objekten gemachten Versuchen stets echte, in d-Glukose überführbare Cellulose, deren Quantität jedoch nicht groß war. Neben d-Glukose lieferte diese Cellulose bei der Hydrolyse in einigen Fällen Mannose.

An der Zusammensetzung der Kerne nehmen nach unseren Beobachtungen Pentosane nur einen geringen Anteil; sie fehlen in der Regel fast ganz in den Wasserextrakten und beteiligen sich auch nur in geringem Maße an der Zusammensetzung der Hemicellulosen. Weit aus der größte Teil der in den Kernen enthaltenen Kohlenhydrate leitet sich von Hexosen ab. Man wird daraus schließen dürfen, daß Hexosen für die Ernährung der Keimpflanzen weit größere Bedeutung haben, als Pentosen.

Im Gegensatz zu den Kernen sind die Samen- und Fruchtschalen nach unseren Beobachtungen sehr arm an wasserlöslichen Kohlenhydraten; auch Stärkemehl findet sich in ihnen gar nicht oder nur in sehr kleiner Menge vor.<sup>1)</sup> Zum größten Teil bestehen die Schalen aus stickstofffreien Stoffen, die in Äther, in Wasser und in Malzextrakt sich nicht lösen. Unter diesen Stoffen finden sich Hemicellulosen in bedeutender Quantität vor. Letztere lieferten in den an zwölf Objekten ausge-

<sup>1)</sup> In den Samen der Kürbissamen ist Stärkemehl in sehr kleiner Menge gefunden worden.



führten Versuchen bei der Hydrolyse Pentosen in bedeutender Menge, und zwar teils Arabinose, teils Xylose, daneben entstand in vielen Fällen Galaktose. Die beim Erhitzen der Schalen mit 3%iger Schwefelsäure verbliebenen Rückstände schlossen «Holzgummi» ein, welches durch kalte 5%ige Natronlauge extrahiert werden konnte; es wurde nachgewiesen, daß dieses Produkt bei der Hydrolyse Xylose gab. Die aus jenen Rückständen nach dem Verfahren von F. Schulze dargestellte Cellulose schloß ebenfalls Xylan ein; sie lieferte ferner nach den mit sieben Präparaten ausgeführten Versuchen bei der Hydrolyse d-Glukose; daß daneben auch Galaktose oder Mannose entstand, konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. Die Schalen enthielten Lignin in bedeutender Menge, daneben meist auch braun gefärbte Substanzen unbekannter Art.

Pentosane nehmen nach unseren Beobachtungen an der Zusammensetzung der Schalen einen weit größeren Anteil als an derjenigen der Kerne.

Bemerkenswert ist die Mannigfaltigkeit der in den Samen sich vorfindenden Kohlenhydrate. Sowohl in den von uns untersuchten Kernen, als in den Schalen waren stets Kohlenhydrate verschiedener Art neben einander enthalten. Man könnte denken, daß Kerne, die sehr stärkemehlreich sind oder eine sehr große Quantität von Fett einschließen, in diesen Stoffen eine genügende Menge von stickstofffreiem Reservematerial besitzen; aber neben Stärkemehl und Fett fanden sich stets noch sowohl wasserlösliche Kohlenhydrate wie Hemicellulosen vor, in manchen Fällen freilich nur in kleiner Quantität. Daß aber auch in diesen Fällen die genannten Stoffe als Reservematerial dienen, kann kaum bezweifelt werden. Man kann nicht das Gleiche für die in den Schalen enthaltenen Hemicellulosen behaupten. Letztere dienen neben Cellulose, Lignin, Holzgummi usw. als Material zum Aufbau der Schalen, sind aber, so viel man weiß, nicht dazu bestimmt, an der Ernährung der aus den Samen entstehenden Pflänzchen sich zu beteiligen.

Die genaue Bestimmung des Stärkemehlgehalts der Samen wird durch das Vorkommen von Hemicellulosen neben Stärkemehl erschwert.