

127. R. Reiss: Ueber die in den Samen als Reservestoff abgelagerte Cellulose und eine daraus erhaltene neue Zuckerart, die »Seminose«.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Es ist bekannt, dass bei sehr vielen Samen die Zellwände des Endosperms oder der Cotyledonen stark verdickt sind; es ist ferner bekannt, dass bei einem Theil derselben diese Wandverdickungen als Reservestoff für den Keimling dienen, für einen anderen Theil ist es bisher nicht nachgewiesen worden, es stand aber aus dem analogen Verhalten mit den Uebrigen zu erwarten, und ich werde demnächst in einer ausführlichen Arbeit zeigen, dass thatsächlich bei allen Samen, mit stark verdickten Wänden diese Verdickungen als Reservestoff functioniren. Derselbe besteht entweder, wie aus älteren Arbeiten bekannt ist, und wovon man sich leicht auf microchemischem Wege überzeugen kann, aus Amyloid (Tropaeolum, Impatiens, Primula etc.) oder aus Cellulose (Dattel, Steinnuss, Strychnos etc.) Mit denjenigen Samen, welche Amyloid als Reservestoff in den Membranen führen, hat man sich schon mehrfach eingehend beschäftigt¹⁾, so dass die Botanik hier genügenden Einblick in die Verhältnisse gethan hat. Anders liegt die Sache mit denjenigen Samen, welche als Reservestoff in der Membran Cellulose führen. Mit dem Bewusstsein, dass hier Cellulose vorliegt, hat man sich zufrieden gegeben. Und doch steht von vornherein zu erwarten, dass nicht ganz verschiedene Functionen ein und demselben Körper zufallen. Es will nicht einleuchten, dass Cellulose, welche in den Samen gelöst wird, in allen anderen Fällen unlöslich sein sollte, wo sie das feste Gerüst der Zellen abgiebt. Wenngleich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass es in beiden Fällen der nämliche Körper ist, indem in dem einem Falle die Möglichkeit der Lösung geboten, im anderen nicht geboten ist, so hat jedenfalls diese Möglichkeit wenig Wahrscheinlichkeit für sich, so dass eine eingehende Untersuchung der als Reservestoff abgelagerten Cellulose wünschenswerth erschien. Leider bietet die Chemie keine Anhaltspunkte zur Entscheidung dieser Frage, da ihre gesammte Kenntniss der Cellulose an der Baumwolle gewonnen und von dieser kurzweg auf alle Cellulose übertragen worden ist. Die üblichen microchemischen Methoden der Botanik bieten gleichfalls nicht die Möglich-

¹⁾ Schleiden, Beiträge I, 168.

Nägeli, Pflanzenphysiol. Untersuchungen. 2. Heft. Zürich 1858, 210.

Kabsch, Untersuchung über die chemische Beschaffenheit der Pflanzen- gewebe. Pringsheim's Jahrbücher III, 397.

Frank, Ueber die anatom. Bedeutung und die Entstehung der vegetab. Schleime. Pringsheim's Jahrbücher V, 1866—67.

keit, unsere Frage zu beantworten, da die betreffenden Reagentien meistens Gruppenreagentien sind. Es blieb kein anderer Weg offen, als eine macrochemische Untersuchung der Reservestoffcellulose. So konnte einerseits eine exacte Grundlage für die botanische Forschung gewonnen, andererseits eine erfolgreiche Erweiterung unserer chemischen Kenntnisse erzielt werden. Obgleich ich in einer ausführlichen Arbeit die Ergebnisse meiner chemischen und botanischen Untersuchung im Zusammenhange darzulegen beabsichtige, dürfte es doch für den Chemiker nicht ohne Interesse sein, in Kürze die Resultate des chemischen Theils meiner Arbeit kennen zu lernen.

Von allen Wegen, welche man zur Charakterisirung der Cellulose einschlagen kann, erwies sich als der geeignetste der hydrolytischen Spaltung mit Schwefelsäure. Als Material dienten die Spähne, welche bei der Steinnussknopffabrication abfallen. Sie stellen das dickwandige Endosperm der Samen dar. Durch ihre Feinheit und durch ihren geringen pecuniären Werth erwiesen sie sich als ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die chemische Untersuchung. Bei der Behandlung mittelst Schwefelsäure wurde als Endproduct eine rechtsdrehende, Fehling'sche Lösung reducirende und der alkoholischen Gährung fähige Zuckerart erhalten, die bisher noch nicht krystallisirt erhalten worden ist, aber mehrere krystallisirte und so charakteristische Verbindungen liefert, dass Zweifel darüber, dass hier eine neue Zuckerart vorliegt, nicht aufkommen können. Ich benenne den erhaltenen Zucker **Seminose**.

Der Syrup ist schwach gelblich gefärbt, vollkommen klar, durchsichtig und von süßem Geschmack, der von einem in allen Fällen auftretenden, angenehm bitteren Nachgeschmack begleitet ist. Dieser deutet vielleicht darauf hin, dass, bevor die Spaltung der dextrinartigen Zwischenproducte vollendet ist, bereits eine geringe Caramellisirung des gebildeten Zuckers begonnen hat.

Da sich durch Behandlung des Syrups mit Aethylalkohol, Methylalkohol und Aether eine Trennung der Seminose von den Beimengungen nicht erzielen liess, war es bisher nicht möglich, das specifische Drehungs- und Reductionsvermögen der Seminose festzustellen; doch wird sich dieselbe vermuthlich aus einer der im Folgenden beschriebenen schwer löslichen Verbindungen rein darstellen lassen.

I. Phenylhydrazinverbindung.

Mit essigsaurem Phenylhydrazin bildet die wässrige Zuckerlösung sofort in der Kälte in ausserordentlich reichlicher Menge ein farbloses Hydrazon. Dasselbe ist in 80—100 Theilen ungefähr 50—60 pCt. siedendem Alkohol löslich und fällt beim Erkalten grösstentheils wieder aus. Aus kochendem Wasser umzukrystallisiren, erwies sich

als nicht empfehlenswerth, es trat eine geringe Zersetzung ein, und statt des farblosen Productes wurde ein gelblich gefärbtes erhalten.

Das Hydrazon krystallisirt in kleinen Tafeln von rhombischem Umriss und schmilzt bei 185—186°. Die Analyse der Verbindung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_5$
C	52.83	53.33 pCt.
H	7.21	6.6 »
N	10.19	10.37 »
O	29.77	29.7 »

Der erhaltene Körper stellt also unter Abspaltung von Wasser eine Verbindung der Zuckerart $C_6H_{12}O_6$ mit 1 Mol. Phenylhydrazin dar und ist demnach als Phenylhydrazon anzusprechen.

II. Bleiverbindung.

Während die Bleiverbindungen der anderen Zuckerarten durch Fällen alkoholischer oder alkalisch wässriger Lösungen erhalten werden, giebt die Semiose schon in neutraler wässriger Lösung mit Bleiessig eine weisse gelatinöse Bleiverbindung, die von einem Ueberschuss an Bleiessig wieder gelöst wird. Dieselbe ist in heissem und in viel kaltem Wasser wenig löslich. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Verbindung wie Bleiverbindungen anderer Zuckerarten, unter Abscheidung eines rothen Niederschlages.

Zur Analyse wurde sie über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Es wurden für die Formel $PbO(C_6H_{12}O_6) + H_2O$ stimmende Zahlen erhalten. Nämlich

0.456 Substanz gaben 0.3281 $PbSO_4$.

	Gefunden	Ber. für $PbO(C_6H_{12}O_6) + H_2O$
Pb	49.1	49.17 pCt.

III. Isonitrosoverbindung.

Von allen bekannten Zuckerarten konnte Rischbieth¹⁾ eine Isonitrosoverbindung nur von der Galactose erhalten, nicht von Dextrose, Lävulose und Arabinose.

Semiose liefert gleich der Galactose eine krystallisirte Isonitrosoverbindung. Die Verbindung begann bereits nach wenigen Minuten in schönen farblosen Krystallen sich abzuscheiden, und wurde in reichlichster Menge erhalten.

Zur Feststellung der Zusammensetzung wurde der Stickstoff volumetrisch bestimmt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2673.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.3999 g Substanz entwickelten 25.2 ccm Stickstoff bei 16° C. und 746 mm Barometerstand, also:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{13}O_6N$
N	7.2	7.18 pCt.

Es hatte sich somit 1 Molekül Seminose mit 1 Molekül Hydroxylamin verbunden. Die Substanz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt wie die Isonitrosoverbindung der Galactose bei 176°, indem sie sich bräunt.

Aus den angeführten Thatsachen geht mit Sicherheit hervor, dass hier eine neue Zuckerart vorliegt, wenn dieselbe auch noch nicht in voller Reinheit erhalten werden konnte. Dass sie nicht identisch ist mit der von E. Fischer und Joseph Hirschberger¹⁾ durch Oxydation des Mannits mit Salpetersäure erhaltenen Mannose, die später von Tollens und Gans²⁾ durch die Inversion des Salepschleims ebenfalls dargestellt wurde, und welche die einzig bisher bekannte Zuckerart darstellt, die ein schwer lösliches Phenylhydrazon bildet, ergibt sich aus dem Verhalten der Bleiverbindung, denn die Seminose fällt mit Bleiessig aus **neutraler** Lösung, während die Mannose wie alle Zuckerarten mit Ausnahme der Raffinose erst durch ammoniakalischen Bleiessig niedergeschlagen wird.

Die Bildung von Seminose, die durch ihr schwer lösliches Phenylhydrazon und die Bleiverbindung ausserordentlich leicht nachzuweisen ist, bildet ein vorzügliches Mittel, die als Reservestoff abgelagerte Cellulose macrochemisch von gewöhnlicher Cellulose und amyloidartigen Substanzen zu unterscheiden.

Mit Rücksicht auf die in der Einleitung bereits berührte botanische Fragestellung wurde eine grössere Reihe von Samen mit verdickten Zellwänden aus verschiedenen Pflanzenfamilien näher untersucht.

Die Seminose konnte erhalten werden bei:

- Palmen, (*Phytelephas macrocarpa*, *Phoenix dactylifera*, *Chamaerops humilis*, *Lodoicea Seychellarum*, *Elaeis guinensis*);
- Liliaceen, (*Allium Cepa*, *Asparagus officinalis*);
- Irideen, (*Iris pseudacorus*);
- Loganiaceen, (*Strychnos nux vomica*);
- Rubiaceen, (*Coffea arabica*).

Wenngleich zu erwarten stand, dass aus denjenigen Samen deren Zellwandverdickung aus Amyloid besteht, die Seminose nicht zu erhalten war, so war es immerhin wünschenswerth das Verhalten näher festzustellen. Die folgenden untersuchten Samen gaben denn auch bei

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1805; XXII, 369.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2150.

der hydrolytischen Spaltung keine Semiose: *Impatiens Balsaminea*, *Tropaeolum majus*, *Primula officinalis* und *Paeonia officinalis*.

Dem ungleichen chemischen Verhalten bei der Verzuckerung entspricht auch das microchemische Verhalten der intacten Zellwände, indem die Samen, welche Semiose lieferten, eine Blaufärbung der Membran erst durch Chlorzinkjod, diejenige, welche ihn nicht lieferten, bereits durch Jod zeigten, was den Angaben von Frank¹⁾ vollkommen entspricht.

Der chemische Theil meiner botanischen Arbeit wurde im Laboratorium des Vereins für Rübenzuckerindustrie mit gütiger Genehmigung des Vorstandes desselben, Hrn. Privatdocent Dr. Herzfeld, unter thatkräftiger Unterstützung des Assistenten Hrn. Dr. Wohl ausgeführt. Ich ergreife hier gern die Gelegenheit, beiden Herren meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Berlin, im März 1889.

128. Robert Behrend und Karl Leuchs: Ueber Benzyl- derivate des Hydroxylamins.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. März.)

Bei der Abfassung unserer vor Kurzem²⁾ veröffentlichten vorläufigen Mittheilung hatten wir übersehen, dass vor einigen Jahren von Walder³⁾ eine Reihe von Derivaten des bei 123° schmelzenden Dibenzylhydroxylamins dargestellt ist. Hr. Geheimrath V. Meyer, in dessen Laboratorium die Untersuchungen Walder's ausgeführt sind, war so freundlich, uns auf dies Versehen aufmerksam zu machen, wofür wir demselben unseren besten Dank aussprechen.

Walder erhielt durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Dibenzylhydroxylamin, Schmelzpunkt 123°, in alkoholischer Lösung ein festes, bei 119° schmelzendes Tribenzylhydroxylamin. Wir haben, allerdings unter anderen Bedingungen arbeitend, sowohl aus dem bei 123° schmelzenden Dibenzylhydroxylamin, wie auch aus dem aus Benzylacetoxim dargestellten Monobenzylhydroxylamin stets ein öliges Tribenzylhydroxylamin von basischen Eigenschaften neben einem

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte XXII, 384.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1626 u. 3287, sowie XX, 1751.