

Da demnach kein Grund vorliegt, für das Verhältniss von H:O irgend eine der zwischen 15.87—16.01 liegenden Zahlen, am wenigsten aber den Werth 15.96 vorzuziehen, so bleibt es am zweckmässigsten, die Atomgewichte aller Elemente auf  $O = 16$  zu beziehen.

Eine endgültige Entscheidung dieser wichtigen Frage muss dem allgemeinen Stimmrecht der Chemiker überlassen werden.

Prag, den 5. Mai 1889.

#### 243. E. Schulze: Zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der Pflanzenzellmembranen.

(Eingegangen am 24. April.)

Das Erscheinen der Abhandlung von R. Reiss: »Ueber die in den Samen als Reservestoff abgelagerte Cellulose und eine daraus erhaltene Zuckerart, die Seminose« in No. 5 dieser Berichte veranlasst mich, aus einer in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchung, deren Ergebnisse demnächst ausführlich publizirt werden sollen, hier in möglichster Kürze Einiges mitzuthellen.

Ueber einen Theil dieser Untersuchung ist von E. Steiger und mir schon vor zwei Jahren in diesen Berichten<sup>1)</sup> eine kurz gehaltene Mittheilung gemacht worden. Wir haben darin gezeigt, dass die Samen der gelben Lupine ein in Wasser unlösliches Kohlenhydrat enthalten, welches beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Galactose liefert, und zwar wurde diese Zuckerart krystallisirt und in reinem Zustande von uns dargestellt. Jenes unlösliche Kohlenhydrat, welchem wir den Namen Paragalactin<sup>2)</sup> beigelegt haben, findet sich nach den von Professor C. Cramer in Zürich auf unsere Bitte ausgeführten mikroskopischen Untersuchung in den verdickten Wandungen der Zellen der Cotyledonen vor. Dass dasselbe während der Keimung des Lupinensamens dem Verbrauch unterliegt und demnach als Reservestoff zu betrachten ist, haben wir inzwischen mit Sicherheit nachweisen können.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 290—294; vergl. auch Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, S. 209. Ich benutze diese Gelegenheit, um eine Angabe zu berichtigen, welche sich in jener Mittheilung auf S. 292 in der ersten Anmerkung findet. Die letztere lautet: »bezogen auf die ganzen Samen beträgt die Differenz 19—20 pCt.« Es muss heissen: »10—11 pCt.«

<sup>2)</sup> Man kann auch Paragalactan sagen. Tollens hat in seinem Handbuch der Kohlenhydrate dieser Form des Namens den Vorzug gegeben.

Die in jener Mittheilung bereits angekündigte Fortsetzung der Untersuchung, welche hauptsächlich durch E. Steiger und W. Maxwell ausgeführt wurde, hat gezeigt, dass in Wasser unlösliche Kohlenhydrate, welche gleich dem Paragalactin beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren leicht in Zucker übergehen und bei der Oxydation mittelst Salpetersäure Schleimsäure liefern, in den Pflanzen, insbesondere in den Pflanzensamen, verbreitet sind; sie fanden sich in den Samen der Sojabohne, in den Erbsen, Wicken und Ackerbohnen, in den Kaffeebohnen, Dattelnkernen, Cocos- und Palmkuchen<sup>1)</sup>, ferner auch in jungen Rothklee- und Luzernepflanzen<sup>2)</sup>. Das bei der Untersuchung der genannten Objecte angewendete Verfahren war einfach. Die möglichst fein zerkleinerten Substanzen wurden mittelst Aether entfettet, durch Behandlung mit sehr verdünnter kalter Kalilauge von den Eiweissstoffen möglichst befreit, schliesslich mit Wasser ausgewaschen; bei allen stärkemehlhaltigen Objecten wurde noch eine Behandlung mit Malzextract eingeschaltet. Die nach Einwirkung dieser Extractionsmittel übrig gebliebenen Rückstände kochte man eine Stunde lang mit 5procentiger Schwefelsäure. Die vom Ungelösten abfiltrirten Flüssigkeiten wurden mit Wasser verdünnt und zur Vollendung der Verzuckerung noch einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann durch Eintragen von Baryumcarbonat von der Schwefelsäure befreit, hierauf im Wasserbade eingedunstet. Die Verdampfungsrückstände wurden in der Wärme mit Alkohol extrahirt, die alkoholischen Extracte meist der langsamen Verdunstung überlassen. Die in solcher Weise aus den oben genannten Objecten erhaltenen Zuckerlösungen lieferten in allen Fällen bei der Oxydation mittelst Salpetersäure Schleimsäure in bald grösserer, bald geringerer Quantität. Dies lässt vermuthen, dass alle jene Zuckerlösungen Galactose enthielten; denn bekanntlich ist von allen bis jetzt dargestellten Glycosen die Galactose die einzige, welche Schleimsäure giebt. In zwei Fällen, nämlich bei Verarbeitung der Kaffee- und der Sojabohnen, wurde der beim Verdunsten der alkoholischen Lösungen zuerst auskrystallisirende Zucker rein dargestellt; es wurden so Präparate erhalten, welche im Drehungsvermögen vollkommen mit Galactose übereinstimmten. Beobachtungen, in Betreff deren ich auf die ausführliche Publication verweisen muss, führen aber zu der Schlussfolgerung, dass jene Zuckerlösungen, wenn nicht in allen, so doch

---

<sup>1)</sup> Die im Handel leicht zu erhaltenden Palm- und Cocoskuchen sind bekanntlich Rückstände, welche bei Verarbeitung der Palmnüsse (der Früchte von *Elais guinensis*) und des Endosperms der Cocosnüsse auf Oel übrig bleiben.

<sup>2)</sup> Ueber dieses letztere Vorkommen ist eine Mittheilung von uns schon in den Landwirthschaftlichen Versuchsstationen, Bd. XXXVI, S. 9 gemacht worden.

sicherlich in den meisten Fällen mehrere Zuckerarten neben einander enthielten <sup>1)</sup>. Dass unter den bis jetzt nicht isolirten Bestandtheilen dieser Zuckerlösungen auch das von R. Reiss als Seminose bezeichnete Product sich vorgefunden hat <sup>2)</sup>, ist auf Grund der von dem Genannten für die Samen der Palmaceen und des Kaffee's gemachten Angaben anzunehmen. Wie mannigfaltig aber in dieser Hinsicht die Zusammensetzung der Pflanzensamen ist, geht u. A. daraus hervor, dass wir in mehreren Objecten Kohlenhydrate nachweisen konnten, welche bei der Hydrolyse Arabinose und verwandte Producte liefern — Ergebnisse, welche übrigens mit den vor Kurzem von Stone und Tollens <sup>3)</sup> gemachten Beobachtungen im Einklang stehen.

Dass die in Wasser unlöslichen Kohlenhydrate, welche in den beschriebenen Versuchen Galactose und andere Zuckerarten lieferten, Bestandtheile der Zellwandungen sind, geht aus mikroskopischen Untersuchungen hervor, welche unter gefälliger Beihülfe von Prof. C. Cramer von uns ausgeführt wurden. Bei den Dattelkernen, den Cocos- und Palmnüssen, den Kaffeebohnen und den Samen der Leguminosen widerstehen die verdickten Wandungen der Zellen des Endosperms bezw. der Cotyledonen, so lange sie nicht mit Säuren behandelt sind <sup>4)</sup>, der Einwirkung des Kupferoxydammoniaks; sind da-

<sup>1)</sup> Dies gilt auch für die bei Verarbeitung des unlöslichen Theiles der Lupinensamen erhaltene Zuckerlösung. Wir glaubten früher annehmen zu können, dass dieselbe neben Galactose nur etwas Dextrose enthielte, entstanden durch Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf die Cellulose. Neuere Beobachtungen machen es uns sehr wahrscheinlich, dass noch eine zur Gruppe der Arabinose gehörende Zuckerart vorhanden ist.

<sup>2)</sup> Da es nach R. Reiss für Seminose charakteristisch ist, dass sie in wässriger Lösung durch Bleiessig, sowie durch essigsäures Phenylhydrazin sofort gefällt wird, so sei hier erwähnt, dass keines der in unseren Versuchen erhaltenen krystallisirten Zuckerproducte mit Bleiessig eine Fällung gab. Eine concentrirte wässrige Lösung des von uns als Galactose erkannten Productes gab mit essigsäurem Phenylhydrazin in der Kälte nicht sofort, wohl aber nach Verlauf von  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde eine krystallinische Ausscheidung, genau so, wie es reine, aus Milchwasser dargestellte Galactose thut. Die rohen Zuckersyrup und die von den krystallisirten Producten abgessenen Mutterlaugen gaben in mehreren Fällen Fällungen mit Bleiessig wie mit essigsäurem Phenylhydrazin.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 249, 239 und 240. Als Stone und Tollens Birtreber und ein aus denselben mittelst Kalkmilch extrahirtes Kohlenhydrat mit verdünnter Schwefelsäure kochten, erhielten sie Arabinose und Holzwasserzucker.

<sup>4)</sup> Die zur Untersuchung gelangenden Schnitte aus dem Endosperm und den Cotyledonen waren zuvor mit Aether, verdünnter Kalilauge und Wasser behandelt worden, um Fette, Eiweissstoffe etc. möglichst zu entfernen.

gegen durch Erhitzen mit einer verdünnten Mineralsäure Paragalactin und ähnliche Kohlenhydrate entfernt worden, so löst sich der rückständige Theil der Zellwand meist leicht in dem genannten Reagens auf; derselbe färbt sich mit Chlorzinkjod lebhaft blau, während bei den von uns untersuchten Objecten die nicht mit Säure behandelten Zellwandungen durch dieses Reagens meistens nur schwach gefärbt wurden.

Die Einwirkung des Kupferoxydammoniaks auf einige der gleichen Objecte wurde auch makrochemisch untersucht. Die Rückstände, welche bei Behandlung der sehr fein gepulverten Samen mit Aether, verdünnter Kalilauge, Malzextract und Wasser übrig blieben, wurden durch Kupferoxydammoniak nur sehr langsam angegriffen; der Rest dagegen, welcher beim Erhitzen jener Rückstände mit verdünnten Mineralsäuren zurückblieb, löste sich in dem genannten Reagens schon bei ziemlich kurzer Einwirkung desselben zum allergrössten Theile auf. Dass dieser in Kupferoxydammoniak lösliche Rest, welchen man als Cellulose ansprechen darf, keine Schleimsäure liefert, wenn man ihn unter Anwendung starker Schwefelsäure in Zucker überführt und letzteren mittelst Salpetersäure oxydirt, wurde bei den Lupinensamen von uns nachgewiesen.

Die im Vorigen kurz mitgetheilten Versuchsergebnisse führen zu der Schlussfolgerung, dass in den von uns untersuchten pflanzlichen Objecten die Zellmembranen neben derjenigen Substanz, welche man bisher als Cellulose bezeichnet hat, noch mehrere andere Kohlenhydrate enthalten <sup>1)</sup>. Dieselben unterscheiden sich von der ersteren dadurch, dass sie weit leichter durch Säuren in Zucker übergeführt werden <sup>2)</sup> und dass sie in Kupferoxydammoniak sich nicht lösen. Ferner liefert die Cellulose, nach den früheren Versuchen, bei der Verzuckerung nur Dextrose <sup>3)</sup>, während jene Kohlenhydrate dabei in andere Zuckerarten übergehen.

---

<sup>1)</sup> Alle jene an der Bildung der Zellmembranen beteiligten Kohlenhydrate unter dem Namen Cellulose zusammenzufassen, dürfte kaum zu empfehlen sein, weil zwischen denselben doch in chemischer Hinsicht sehr bedeutende Differenzen sich finden. Es erscheint zweckmässig, den Namen Cellulose für den in verdünnten Säuren unlöslichen, in Kupferoxydammoniak löslichen Bestandtheil der Zellhäute zu reserviren, für die übrigen in den Zellhäuten enthaltenen Kohlenhydrate, auch für dasjenige, welches nach R. Reiss Seminose liefert, aber andere Namen ausfindig zu machen.

<sup>2)</sup> Das Paragalactin lässt sich z. B. schon durch Erhitzen mit 1procentiger Salzsäure oder 1procentiger Schwefelsäure in Lösung bringen.

<sup>3)</sup> Allerdings stützt sich diese Annahme nur auf Versuche, welche mit Baumwoll-Cellulose gemacht wurden. Ob Cellulose anderer Herkunft bei der Hydrolyse noch andere Zuckerarten liefert, bedarf noch der Untersuchung.

Nachschrift. Erst nachdem die vorstehende Mittheilung schon gedruckt ist, ersehe ich aus den von E. Fischer und J. Hirschberger in No. 7 dieser Berichte gemachten Angaben, dass die von R. Reiss als Seminose bezeichnete Zuckerart höchst wahrscheinlich identisch mit Mannose ist.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

#### 244. A. Lipp: Ueber Normal-Acetopropylalkohol.

(Eingegangen am 6. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor etwa 3 Jahren zeigte ich<sup>1)</sup>, dass beim Kochen von Brompropylacetessigester mit verdünnter Salzsäure Normal-Acetobutylalkohol, eine ziemlich beständige Verbindung, entsteht. Ferner fand ich, dass dieser Alkohol durch Reduction mit Natriumamalgam in ein Glycol,  $\delta$ -Hexylenglycol, übergeht, das sich von den  $\alpha$ -Glycolen durch seine leichte Anhydridbildung beim Erwärmen mit Schwefelsäure unterscheidet. Es steht daher dieses  $\delta$ -Glycol zu den  $\alpha$ -Glycolen in einer ähnlichen Beziehung wie die  $\gamma$ - und  $\delta$ -Hydroxysäuren zu den entsprechenden  $\alpha$ -Säuren. Damals sprach ich auch die Vermuthung aus, dass sich das  $\gamma$ -Pentylenglycol ähnlich verhalten werde, wie das  $\delta$ -Hexylenglycol und schickte mich an, diese Ansicht durch die entsprechenden Experimente zu stützen. Die von mir in Aussicht gestellten Versuche über  $\gamma$ -Pentylenglycol wurden unterdessen von Freer und Perkin jun.<sup>2)</sup> ausgeführt und dadurch meine Ansicht vollständig bestätigt.

Bei dieser Gelegenheit suchten die eben genannten Forscher auch den Acetopropylalkohol aus dem Bromäthylacetessigester zu erhalten. Es gelang ihnen jedoch nicht, denselben in reinem Zustande darzustellen; sie erhielten ein sehr dickes, unbeständiges und undestillirbares Oel, das sie für Acetopropylalkohol hielten. Diese Eigenschaften standen im Widerspruch mit jenen, welche ich für den Acetopropylalkohol gefunden hatte, auch entsprachen sie nicht denen des homologen Acetobutylalkohols. Fittig und Erlenbach, welche vorübergehend glaubten, Acetoisopropylalkohol unter Händen zu haben<sup>3)</sup>, bemerken daher mit Recht, dass der Acetopropylalkohol nicht die ihm

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3275.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2566 u. Journ. chem. soc. 1887, 702; 1888, 190.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 2138.