

Das ungleiche Verhalten der Sulfone bei der Verseifung ist nach vorstehenden Ausführungen auf die gleiche Ursache zurückzuführen, wie die ungleiche Verseifbarkeit der Halogensubstitutionsproducte, bei welchen gleichfalls, wie bekannt, alle Abstufungen von der leichtesten Verseifbarkeit bis zur grössten Beständigkeit vorkommen.

Freiburg i. B. Universitätslaboratorium.

365. E. Schulze: Zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Ueber den in der Ueberschrift genannten Gegenstand habe ich in diesen Berichten ¹⁾ schon zwei Mittheilungen publicirt. Ich lasse derselben heute eine dritte folgen, in welcher ich die Resultate der zu einem vorläufigen Abschluss gebrachten Untersuchung zusammenfassen will.

Da die Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen eine sehr complicirte ist, so konnten meine Mitarbeiter ²⁾ und ich nicht daran denken, diesen Gegenstand erschöpfend zu behandeln ³⁾; wir mussten uns darauf beschränken, die Lösung einiger Fragen anzustreben.

Erstens handelte es sich darum, Aufschluss über die durch heisse verdünnte Mineralsäuren leicht in Lösung zu bringenden Kohlenhydrate zu erhalten, welche Bestandtheile vieler Zellmembranen bilden.

Wir fanden, dass die Samen der gelben Lupine (*Lupinus luteus*), der Sojabohne (*Soja hispida*) und des Kaffee's (*Coffea arabica*) in ihren verdickten Zellwandungen ein Kohlenhydrat solcher Art ent-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1192 und XXIII, 2579; vergl. auch die Mittheilungen von E. Schulze und E. Steiger, ebendasselbst XX, 290 und XXIII, 3110.

²⁾ An den Arbeiten, über welche in den ersten beiden Mittheilungen berichtet wurde, betheiligten sich Dr. E. Steiger und W. Maxwell; bei den später zur Ausführung gelangten Versuchen haben Dr. A. Likiernik und E. Winterstein Hülfe geleistet.

³⁾ Auch werden ja einige Theile dieser Aufgabe von Anderen bearbeitet, z. B. von Cross und Bevan (vergl. diese Berichte XXIV, 1772) und von F. Hoffmeister (vergl. Landwirthschaftl. Jahrbücher 18, 767).

halten, welches bei der Hydrolyse Galactose liefert ¹⁾. Das gleiche Kohlenhydrat scheint aber auch in den Samen von *Pisum sativum*, *Faba vulgaris*, *Cocos nucifera*, *Elais guinensis* ²⁾, *Phönix dactylifera*, *Tropaeolum majus*, *Paeonia officinalis* und *Impatiens balsamina*, sowie in jungen Pflanzen von *Trifolium pratense* und *Medicago sativa* sich vorzufinden; denn die Zellwandungen aller dieser Objecte geben beim Kochen mit stark verdünnter Schwefelsäure ein Glucose-Gemenge, welches bei der Oxydation durch Salpetersäure Schleimsäure in grösserer oder geringerer Quantität liefert und daher vermuthlich Galactose einschliesst ³⁾. In grosser Verbreitung findet sich sodann in den Zellwandungen der Pflanzensamen ein in Mannose überführbares Kohlenhydrat vor. R. Reiss ⁴⁾ hat dasselbe zuerst in den Steinnüssen, später in einer beträchtlichen Anzahl anderer Samen nachgewiesen; auch wir haben durch Untersuchung einiger Objecte seine Angaben bestätigen können ⁵⁾. Ferner liefert der durch verdünnte Mineralsäuren leicht angreifbare Theil der Zellmembranen bei der Hydrolyse in manchen Fällen Pentaglucofen. So erhält man z. B. nach den Versuchen von E. Steiger und mir ⁶⁾ aus der Weizen- und Roggenkleie Arabinose ⁷⁾. Auch die Zellwandungen der Leguminosensamen (*Lupinus*, *Soja* u. s. w.) liefern bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure eine Pentaglucofe. Obwohl wir dieselbe von der gleichzeitig entstandenen Galactose nicht völlig zu befreien und daher nicht rein darzustellen vermochten, so machen doch die bei Untersuchung der bezüglichen Präparate erhaltenen Ergebnisse es sehr wahrscheinlich, dass es Arabinose ist ⁸⁾.

¹⁾ Vergl. meine erste Mittheilung in diesen Berichten XXII, 1192, sowie Zeitschr. für physiolog. Chemie 14, 227.

²⁾ Verwendet wurden die im Handel vorkommenden Cocossusskuchen (von *Cocos nucifera*) und Palmkernkuchen (von *Elais guinensis*).

³⁾ Denn von allen bis jetzt bekannten Glucosen ist die Galactose die einzige, welche Schleimsäure liefert. Da jedoch die Existenz einer zweiten, in Schleimsäure überführbaren Glucose keineswegs für unmöglich erklärt werden kann, so ist die obige Schlussfolgerung selbstverständlich nur mit Reserve auszusprechen.

⁴⁾ Diese Berichte XXII, 609. Reiss hat die aus den Steinnüssen dargestellte Glucose Semiose genannt; ihre Identität mit Mannose ist aber durch E. Fischer und J. Hirschberger (diese Berichte XXII, 1155 und 3218) bewiesen worden.

⁵⁾ Vergl. Zeitschr. für physiolog. Chemie 14, 259 und 262.

⁶⁾ Diese Berichte XXIII, 3110.

⁷⁾ Vergl. auch die Untersuchungen von Stone und Tollens (Ann. Chem. Pharm. 249, 239) über die aus Bierträbern darstellbaren Zuckerarten, sowie die Arbeiten Scheibler's und Anderer über Bestandtheile des Rübenmarks.

⁸⁾ Durch Umkrystallisiren des Rohproducts aus verdünntem Weingeist liess sich die Galactose leicht rein darstellen. Daneben wurden Krystalli-

Den Kohlenhydraten, welche die im Vorigen genannten Glucosen liefern, schliesst sich endlich noch das als Zellwand-Bestandtheil schon lange bekannte Amyloïd an, welches sich schon durch kochendes Wasser extrahiren lässt und beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure nach einer Angabe von R. Reiss¹⁾ wahrscheinlich Traubenzucker giebt.

Es ist bemerkenswerth, dass der durch verdünnte Mineralsäuren leicht angreifbare Theil der Zellwandungen bei der Hydrolyse fast ausnahmslos mehrere Glucosen neben einander lieferte. So entsteht z. B., wie schon oben erwähnt ist, aus den Zellwandungen der Leguminosensamen neben Galactose eine Pentaglucose. Die Zellwandungen der Kaffeebohnen, der Cocos- und Palmnüsse und der Dattelkerne liefern neben Mannose eine Glucose, welche bei der Oxydation Schleimsäure giebt. Aus der Weizen- und Roggenkleie erhielten wir neben Arabinose eine weit schwächer drehende Zuckerart, welche jedoch bis jetzt nicht isolirt werden konnte. Die Zellwandungen der Samen von *Tropaeolum majus*, *Paeonia officinalis* und *Impatiens balsamina*, aus denen sich durch kochendes Wasser Amyloïd ausziehen lässt, liefern beim darauf folgenden Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure eine Glucose, welche bei der Oxydation Schleimsäure giebt.

Nachdem man die im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnisse gewonnen hatte, war zweitens zu untersuchen, welche Glucosen aus dem durch verdünnte Mineralsäuren schwer angreifbaren Bestandtheil der Zellwandungen, welchen man im Gegensatz zu den im Vorigen besprochenen Kohlenhydraten als die eigentliche Cellulose bezeichnen kann²⁾, bei der Hydrolyse sich bilden. Liefert derselbe stets Traubenzucker? Und entsteht aus ihm nur diese Zuckerart oder bilden sich neben letzterer in manchen Fällen noch andere Glucosen?

Ueber einige zur Lösung dieser Fragen von uns ausgeführte Versuche habe ich schon in der zweiten der oben citirten Abhandlungen berichtet. Ich habe dort mitgetheilt, dass wir 6 Cellulosen ver-

sationen erhalten, deren Drehungsvermögen zwischen denjenigen der Galactose und der Arabinose lag (beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure gaben dieselben die für die Pentaglucofen charakteristische Rothfärbung). Der Galactosegehalt dieser Präparate liess sich aus der Schleimsäuremenge berechnen, welche sie beim Erhitzen mit Salpetersäure gaben. Für den galactosefreien Rest berechnete sich ein Drehungsvermögen, welches demjenigen der Arabinose ziemlich nahe lag.

¹⁾ Landwirthschaftl. Jahrbücher 18, 761. Es sei hier erwähnt, dass E. Winterstein in meinem Laboratorium mit einer Untersuchung des Amyloïds und der bei Hydrolyse desselben entstehenden Producte beschäftigt ist.

²⁾ Denn nur dieser Zellwandbestandtheil besitzt die Eigenschaften, welche man in den chemischen Handbüchern der Cellulose zuspricht.

schiedener Herkunft (dargestellt aus entschälten Lupinen- und Erbsensamen, aus den Schalen der Lupinensamen, aus Weizenkleie, aus Cocosnusskuchen und aus Kaffeebohnen) mit Hülfe starker Schwefelsäure nach der von Flechsig gegebenen Vorschrift in Glucose überführten und dabei in allen Fällen Traubenzucker erhielten ¹⁾. Wir haben nun noch drei andere Cellulose-Präparate, dargestellt aus dem Holz der Rothtanne (*Picea excelsa*), aus Roggenstroh (von *Secale cereale*) und aus Rothkléepflanzen (*Trifolium pratense*) in der gleichen Weise behandelt und den dabei erhaltenen Zucker zur Krystallisation gebracht. Die Holz-Cellulose, welche wir aus einer Papierfabrik bezogen, war nach dem Sulfit-Verfahren dargestellt; wir haben dieselbe vor der Verwendung noch einige Stunden lang mit 4 procentiger Salzsäure ausgekocht. Zur Darstellung der beiden anderen Cellulose-Präparate wurden die auf's Feinste zerriebenen Rohmaterialien mittelst Aethers entfettet, durch Behandlung mit sehr verdünnter Natronlauge so weit wie möglich von den Eiweissstoffen befreit, sodann 4—5 Stunden mit 4—5 procentiger Salzsäure gekocht, hierauf zur Entfernung der sogen. incrustirenden Substanzen mit dem F. Schulze'schen Reagens (kalte verdünnte Salpetersäure und Kaliumchlorat) behandelt, schliesslich mit warmer verdünnter Ammoniakflüssigkeit, Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen.

Auch diese drei Cellulosen lieferten bei der Hydrolyse Traubenzucker. Der letztere wurde zuerst aus Wasser, dann aus Weingeist, schliesslich aus Methylalkohol umkrystallisirt. Für das spezifische Drehungsvermögen der auf solche Weise gereinigten Präparate wurden folgende Zahlen gefunden ²⁾:

Zucker aus Holzcellulose:	$[\alpha]_D = + 52.55^0$
» » Strohcellulose:	» » = + 52.10 ⁰
» » Rothkleecellulose:	» » = + 52.67 ⁰

¹⁾ In drei Fällen wurde der Traubenzucker in Krystallform zur Abscheidung gebracht; in den drei anderen Fällen beschränkten wir uns darauf, nachzuweisen, dass der bei Umwandlung der Cellulose erhaltene Glucose-Syrup beim Erhitzen mit Salpetersäure Zuckersäure lieferte. Da jedoch nach den inzwischen von E. Fischer und seinen Schülern gemachten Mittheilungen (diese Berichte XXIV, 527 und 534) auch die Glucose Zuckersäure liefert, so mussten wir zur Vervollständigung des Nachweises noch das Osazon des Zuckers darstellen. Dasselbe stimmte im Schmelzpunkt mit dem Osazon des Traubenzuckers überein (in Betreff der Details verweise ich auf eine demnächst erfolgende ausführlichere Publication).

²⁾ Die Bestimmungen wurden in einem Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat ausgeführt. Die verwendeten Lösungen waren ungefähr 10 procentig. Für die nur aus Wasser und Weingeist, nicht aus Methylalkohol umkrystallisirten Präparate ergaben sich etwas niedrigere Zahlen.

Alle drei Präparate stimmten also im Drehungsvermögen mit Traubenzucker überein¹⁾. Sie verhielten sich ferner gegen Hefe ebenso wie diese Zuckerart²⁾. Endlich lieferten sie beim Erhitzen mit Salpetersäure Zuckersäure. Ihre Identität mit Traubenzucker ist also zweifellos.

Schliesslich haben wir noch die Glucose untersucht, welche bei der Hydrolyse eines aus Sesamkuchen (gewonnen aus den Samen von *Sesamum indicum*) dargestellten Cellulose-Präparats erhalten war. Dieselbe lieferte Zuckersäure und ein bei 202 — 203° schmelzendes Osazon. Demnach lag auch hier Traubenzucker vor.

Wir haben somit für zehn Cellulosen verschiedener Herkunft den Beweis geleistet, dass dieselben bei der Hydrolyse Traubenzucker liefern. Dazu kommt als elfte noch die Baumwoll-Cellulose, für welche dieser Beweis schon früher durch Flechsig³⁾ beigebracht worden ist.

Um zu entscheiden, ob aus der Cellulose neben Traubenzucker noch andere Glucosen entstehen, mussten wir ausser dem krystallisirten Zucker auch noch die Mutterlaugen, bezw. die Rohproducte, welche selbstverständlich zuerst in Syrup-Form erhalten wurden, untersuchen. In keinem Falle liess sich Galactose nachweisen (es war keine Schleimsäure zu erhalten)⁴⁾. Die Prüfung mit dem Phloroglucin-Salzsäure-Reagens liess nur in dem krystallisirten Rohproduct aus Roggenstroh-Cellulose eine geringe Beimengung einer Pentaglucose erkennen⁵⁾. Dagegen fand sich Mannose in mehreren Producten in beträchtlicher Quantität vor. Das erste Object, in welchem ich diese Zuckerart nachwies, war der aus der Kaffee-Cellulose erhaltene Glucose-Syrup (vergl. meine zweite Mittheilung, diese Berichte XXIII, 2582). Da dieser Befund von Interesse zu sein schien, so wurde noch ein aus einer zweiten Kaffeebohnen-Sorte dargestelltes Cellulose-Präparat in Untersuchung genommen. Dasselbe war nicht nur anhaltend mit 4 procentiger Salzsäure gekocht, um die

¹⁾ Für reinen wasserfreien Traubenzucker ist in wässriger 10 procentiger Lösung $[\alpha]_D = + 52.74^\circ$ (Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate).

²⁾ Die bezüglichen Versuche wurden nach der von Tollens und Stone (Ann. Chem. Pharm. 249, 257) gegebenen Vorschrift ausgeführt.

³⁾ Zeitschr. für physiolog. Chemie 7, 523.

⁴⁾ Allerdings schieden sich aus einigen Mutterlaugen nach dem Erhitzen mit Salpetersäure geringe Mengen einer schwerlöslichen Substanz aus; dieselben waren aber fast ausschliesslich anorganisch.

⁵⁾ In den Mutterlaugen gab die Prüfung stets ein negatives Resultat. Doch machen die weiter unten mitgetheilten Versuchsergebnisse es sehr wahrscheinlich, dass die Mutterlaugen in mehreren Fällen geringe Mengen einer Pentaglucose enthielten, und man muss daher wohl annehmen, dass unter den hier obwaltenden Bedingungen die Empfindlichkeit der Reaction nicht gross ist.

leichter löslichen Kohlenhydrate zu entfernen, sondern auch mit dem F. Schulze'schen Reagens behandelt und schliesslich mit verdünnter warmer Ammoniakflüssigkeit, Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen worden. Es lieferte ebenso wie das erste Präparat bei der Hydrolyse ¹⁾ einen bei wochenlangem Stehen nicht krystallisirenden Glucose-Syrup, welcher Mannose in bedeutender Quantität enthielt. Das Hydrazon derselben zeigte den gleichen Schmelzpunkt, wie ein aus Steinnuss-Mannose dargestelltes Präparat gleicher Art und war in salzsaurer Lösung linksdrehend; es lag also d. Mannose vor ²⁾.

Beide Präparate von Kaffee-Cellulose schlossen also eine in Mannose überführbare Substanz ein ³⁾. Das Gleiche gilt auch für die aus Cocos- und Sesam-Kuchen dargestellte Cellulose ⁴⁾. Man darf diese Substanz, welche sowohl in Kupferoxydammoniak wie in einem Gemisch von concentrirter Salzsäure und Chlorzink ⁵⁾ löslich war, wohl für ein Anhydrid der Mannose und für einen celluloseähnlichen Körper erklären. Es schien nun angezeigt, die Widerstandsfähigkeit derselben gegen verdünnte Säuren zu prüfen. Einige mit der Kaffee-Cellulose ausgeführten Versuche ⁶⁾ zeigten, dass bei einstündigem Kochen mit $1\frac{1}{4}$ procentiger Schwefelsäure 2.96 pCt. dieser Cellulose sich auflösten, während aus einer sehr sorgfältig gereinigten Tannenholz-Cellulose bei gleicher Behandlung 1.56 pCt. in Lösung gingen. Bei einstündigem Kochen mit 5 procentiger Schwefelsäure lösten sich

¹⁾ Um die Cellulose in Zucker überzuführen, wurde selbstverständlich das früher erwähnte Verfahren (Behandlung mit starker Schwefelsäure nach Flechsigs's Vorschrift u. s. w.) angewendet.

²⁾ Vergl. die Mittheilung E. Fischer's, diese Berichte XXIII, 384.

³⁾ Die aus den beiden Kaffee-Cellulosen dargestellten syrupförmigen Glucose-Präparate stimmten übrigens im Verhalten nicht völlig überein. Das eine derselben, welches eine beträchtliche Quantität von Zuckersäure lieferte, zeigte ein ziemlich starkes Drehungsvermögen nach rechts; für eine ungefähr $13\frac{1}{2}$ procentige Lösung desselben wurde $[\alpha]_D = + 27^0$ gefunden; dieses Präparat kann also aus circa 60 pCt. Mannose und 40 pCt. Traubenzucker bestanden haben. Das zweite Präparat, welches gleichfalls sehr reich an Mannose war, aber nur eine sehr geringe Menge von Zuckersäure lieferte, zeigte nur ein sehr schwaches Drehungsvermögen nach rechts; für eine ca. 7 procentige Lösung desselben wurde $[\alpha]_D = + 1.3^0$ gefunden. Es scheint demnach, dass dieses Präparat neben viel Mannose und wenig Traubenzucker noch eine linksdrehende Zuckerart einschloss.

⁴⁾ Von zwei, aus verschiedenen Cocoskuchen-Sorten dargestellten Cellulosepräparaten lieferte das eine nur sehr wenig Mannose (vergl. meine zweite Mittheilung), das andere dagegen eine sehr beträchtliche Quantität dieser Zuckerart.

⁵⁾ Dieses Gemisch ist nach Cross und Bevan (Chem. News 1891, 63, 66) ein Lösungsmittel für Cellulose.

⁶⁾ Diese Versuche wurden durch E. Winterstein ausgeführt.

von der ersteren Cellulose 8.39 pCt., von der Holzcellulose 4.55 pCt. auf (ähnliche Resultate, wie die Holzcellulose sie lieferte, wurden auch noch bei einigen anderen Cellulose-Präparaten erhalten). Demnach war die Widerstandsfähigkeit der Kaffee-Cellulose gegen verdünnte Schwefelsäure zwar etwas geringer, als diejenige anderer Cellulosen, aber es ist doch aus den mitgetheilten Versuchsergebnissen zu schliessen, dass dem in jener Cellulose enthaltenen Anhydrid der Mannose eine weit grössere Resistenzfähigkeit gegen Säuren zukommt, als den in Galactose, Mannose und Pentaglucosen überführbaren Zellwand-Bestandtheilen, welche ich weiter oben als leicht angreifbar durch verdünnte Säuren bezeichnet habe; denn diese Bestandtheile werden beim Erhitzen mit stark verdünnter Schwefel- oder Salzsäure rasch aufgelöst¹⁾. Dies wird u. A. auch dadurch bewiesen, dass wir das in Galactose überführbare Kohlenhydrat solcher Art, welches sich nach unseren Untersuchungen in den Zellwandungen der Kaffeebohnen in beträchtlicher Menge vorfindet, durch die Behandlung der Zellfasern mit heisser verdünnter Salzsäure vollständig zu entfernen vermochten — was dadurch bewiesen wird, dass die aus dem Rückstande dargestellte Cellulose, mit welcher wir die oben beschriebenen Versuche anstellten, bei der Hydrolyse einen Glucose-Syrup lieferte, in welchem sich Galactose nicht nachweisen liess.

Ausser diesen Bestandtheilen kann aber in den durch Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure, sowie durch Behandlung mit Schulze'schem Reagens u. s. w. auf das Sorgfältigste gereinigten Cellulose-Präparaten auch noch eine in Xylose überführbare Substanz sich vorfinden. Das Vorhandensein derselben giebt sich dadurch zu erkennen, dass die bezüglichen Präparate beim Kochen mit Salzsäure und Phloroglucin sich violettroth färben, während die Flüssigkeit nur vorübergehend eine schwachrothe Färbung annimmt (später wird sie gelb). Ich beobachtete dieses Verhalten zu-

¹⁾ Zum Beweis mag Folgendes dienen: 1. Gepulverte Steinussstücke, welche zuvor mit Aether und mit kalter 0.5procentiger Natronlauge behandelt worden waren, verloren bei einstündigem Kochen mit $1\frac{1}{4}$ procentiger Schwefelsäure 25 pCt. an Gewicht; die Zuckermenge, welche in der nach der Filtration noch einige Stunden am Rückflusskühler gekochten Lösung sich vorfand, betrug mehr als 20 pCt. vom Gewicht des angewandten Materials. 2. Der bei Behandlung entfetteter Lupinensamen mit kalter verdünnter Natronlauge verbliebene Rückstand, welcher das sogen. Paragalactan einschliesst, verlor bei einstündigem Kochen mit $1\frac{1}{4}$ procentiger Schwefelsäure 40 pCt. an Gewicht; die Zuckermenge, welche in der ebenso wie im Versuch 1 behandelten Lösung sich vorfand, betrug circa 35 pCt. vom Gewicht jenes Rückstands. Auch durch Kochen mit 1 procentiger Salzsäure lässt sich das Para-Galactan aus jenem Rückstande ausziehen (vergl. Zeitschr. für physiolog. Chemie 14, 238).

erst an der aus den Schaaalen der Lupinensamen dargestellten Cellulose¹⁾; später fanden wir, dass auch Erbsenschalen-Cellulose die beschriebene Reaction sehr stark gab, während sie bei anderen Cellulosen, z. B. bei denjenigen aus Rothklee und Roggenstroh, weit schwächer, bei Tannenholzcellulose²⁾ nur in sehr geringem Grade eintrat. Es zeigte sich, dass die bei der beschriebenen Behandlung sich stark färbenden Cellulosen eine weit grössere Furfurol-Menge lieferten, als die anderen, wie aus folgenden, nach dem Verfahren von de Chalmot und Tollens³⁾ ausgeführten Bestimmungen zu ersehen ist:

Lupinenschalen-Cellulose	lieferte	6.83	pCt.	Furfurol
Erbsen-	»	»	»	7.79 »
Roggenstroh-	»	»	»	3.55 »
Rothklee-	»	»	»	3.83 »
Tannenholz-	»	»	»	2.19 »

Als die Lupinenschalen-Cellulose einige Tage lang mit kalter 5 procentiger Natronlauge unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen, die vom Ungelösten abfiltrirte Lösung sodann mit Weingeist und Salzsäure versetzt wurde, schied sich eine Substanz aus, welche nach dem Abfiltriren und Trocknen eine nur schwach gefärbte, zerreibliche Masse bildete. Dieselbe gab beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrothe Flüssigkeit und lieferte beim Kochen mit 2 procentiger Schwefelsäure Xylose. Die letztere war leicht zur Krystallisation zu bringen; aus einer weingeistigen Lösung schied sie sich in kleinen glänzenden Prismen aus. Die Krystalle schmolzen bei 145° und gaben mit Phloroglucin und Salzsäure eine rothe Flüssigkeit; bei Bestimmung des Drehungsvermögens wurde für eine 10 procentige wässrige Lösung $[\alpha]_D = + 18.9^\circ$ gefunden, während nach Wheeler und Tollens⁴⁾ für Xylose $[\alpha]_D = + 18 - 19^\circ$ ist. Die Identität der von uns erhaltenen Zuckerart mit Xylose ist demnach zweifellos⁵⁾.

1) Vergl. meine zweite Mittheilung, diese Berichte XXIII, 2579.

2) Diese Cellulose war nach dem Sulfitverfahren dargestellt (vergl. o.).

3) Diese Berichte XXIV, 694. Der Gefälligkeit des Hrn. Prof. Tollens verdanke ich eine genaue Vorschrift zur Ausführung des Verfahrens.

4) Diese Berichte XXII, 1046.

5) Wie in meiner zweiten Mittheilung (diese Berichte XXIII, 2579) angegeben ist, vermochten wir in dem bei Hydrolyse der Lupinenschalen-Cellulose (nach Flechsig's Vorschrift) erhaltenen Glucose-Syrup eine Pentaglucose nicht nachzuweisen; wir konnten aus demselben nur Traubenzucker isoliren. Wenn in diesem Falle die Xylose nicht etwa durch das Kochen mit dem grossen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure zerstört worden ist, so muss sie in der Mutterlauge geblieben sein, in welcher sie durch das Phloroglucin-Salzsäure-Reagens vermuthlich nicht nachweisbar war.

Wie leicht ersichtlich ist, stimmt die durch die 5 procentige Natronlauge aus der Lupinenschalen-Cellulose extrahirte Substanz in ihrem Verhalten mit dem Holzgummi überein und ist daher für identisch mit letzterem zu erklären¹⁾. Bemerkenswerth ist aber, dass der als Holzgummi in Lösung gehende Bestandtheil der Cellulose der letzteren durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren nicht entzogen werden konnte und auch der Einwirkung des Schulze'schen Reagens Widerstand leistete²⁾. Offenbar fand sich dieser Bestandtheil in den verschiedenen Cellulose-Präparaten in sehr ungleicher Menge vor. Von Interesse ist noch, dass derselbe durch die kalte 5 procentige Natronlauge keineswegs rasch gelöst wurde; ein drei Mal mit solcher Lauge behandeltes Präparat von Lupinenschalen-Cellulose färbte sich beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure noch schwach violett und gab bei nochmaliger Behandlung mit 5 procentiger Natronlauge noch eine geringe Substanzmenge an letztere ab.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass alle unsere Cellulose-Präparate bei der Behandlung mit starker Schwefelsäure nach Flechsig's Vorschrift einen Rückstand hinterliessen (das Gleiche beobachtete Flechsig an der Baumwolle). Ein mit einer Probe dieses Rückstands angestellter Versuch zeigte, dass derselbe auch bei nochmaliger Behandlung mit Schwefelsäure von der gleichen Concentration nicht in Lösung ging. Der dabei übrig bleibende Rest, welcher zum grössten Theile organisch war, gab mit Chlorzinkjod keine Blaufärbung mehr. Wir werden es uns angelegen sein lassen, durch weitere Versuche die Natur dieses Rückstands aufzuklären.

Im Anschluss an die im Vorigen gemachten Mittheilungen will ich noch einige Bemerkungen über die den verschiedenen chemischen Bestandtheilen der pflanzlichen Zellmembranen zu gebenden Bezeichnungen machen³⁾. Es dürfte statthaft sein, die Bezeichnung »Cellulose«, wenn dieselbe ohne Zusatz gebraucht wird, für den durch ver-

¹⁾ Dass sich auch aus der Baumwolle durch verdünnte Natronlauge eine geringe Menge von Holzgummi extrahiren lässt, ist durch Voswinkel und Link (Pharmaceutische Centralhalle 1890, No. 18) nachgewiesen worden (der Gefälligkeit des Hrn. Voswinkel verdanke ich eine briefliche Mittheilung darüber).

²⁾ Nach nochmaliger 14 tägiger Behandlung mit Schulze'schem Reagens gab eine Probe der Lupinenschalen-Cellulose noch ungefähr ebenso viel Furfurol, wie vorher. Ob sich auch der in Holzgummi überführbare Bestandtheil des Holzes ebenso verhält, ist uns nicht bekannt.

³⁾ Mein verehrter Colleague Prof. Tollens hatte die Gefälligkeit, mir in dieser Angelegenheit seinen Rath zu ertheilen.

dünnte Mineralsäuren und Alkalien, sowie durch das F. Schulze'sche Reagens wenig angreifbaren, dagegen in Kupferoxydammoniak löslichen Zellwandbestandtheil, welcher bei der Hydrolyse Traubenzucker (Dextrose) liefert, za reserviren. Zieht man es jedoch vor, den Namen »Cellulose« nur als Gruppenbezeichnung zu verwenden, so würde jener Zellwandbestandtheil als Dextroso-Cellulose bezeichnet werden können. Den in den Kaffeebohnen und einigen anderen Samen enthaltenen celluloseähnlichen Körper, welcher bei der Hydrolyse Mannose liefert, kann man Mannoso-Cellulose oder Manno-Cellulose nennen. Einen geeigneten Namen für den bei Einwirkung kalter 5 procentiger Natronlauge als Holzgummi in Lösung gehenden Zellwandbestandtheil, dessen Natur wohl bis jetzt nicht völlig aufgeklärt ist, ausfindig zu machen, möchte ich denjenigen Forschern überlassen, welche sich mit der näheren Untersuchung des genannten Gummi's beschäftigt haben.

Für die durch heisse verdünnte Mineralsäuren unter Glucose-Bildung leicht in Lösung zu bringenden Zellwandbestandtheile möchte ich die Gesamtbezeichnung Hemicellulosen¹⁾ vorschlagen. Bei Benennung der einzelnen Stoffe dieser Klasse kann man den bisherigen Usus beibehalten, nach welchem man die bei der Hydrolyse in Galactose, Arabinose, Xylose u. s. w. übergehenden amorphen Kohlenhydrate als Galactane, Arabane, Xylane u. s. w. bezeichnet und zur Unterscheidung der verschiedenen Modificationen den Namen die Buchstaben α , β , γ oder die Worte »Meta« und »Para« vorsetzt. Liefert eine Substanz gleichzeitig Galactose und Arabinose oder Galactose und Mannose, so kann man sie als Galacto-Araban, bezw. Galacto-Mannan, oder mit ähnlichen Namen bezeichnen.

Die Hemicellulosen unterscheiden sich von den vorher aufgeführten Zellwandbestandtheilen hauptsächlich dadurch, dass sie gegen verdünnte Mineralsäuren eine weit geringere Widerstandsfähigkeit besitzen²⁾;

¹⁾ Da R. Reiss (loc. cit.) den durch Erhitzen mit stark verdünnter Schwefelsäure in Mannose überführbaren Bestandtheil der Steinnüsse und anderer Samen als Reservecellulose bezeichnet hat, so würde ich für die Zellwandbestandtheile dieser Klasse den Namen »Reservecellulosen« vorschlagen, wenn es nicht unsicher wäre, ob sie sämmtlich in den Pflanzen als Reservestoffe fungiren. Die früher für diese Stoffe von mir angewendete Bezeichnung »paragalactanartige Substanzen« habe ich stets nur als eine vorläufige angesehen.

²⁾ Auf Grund der Thatsache, dass wir die oben genannten Substanzen aus dem bei Behandlung der feingepulverten Samen mit Aether, kalter 0.5 procentiger Kalilauge und Wasser verbliebenen Rückstände durch Kupferoxydammoniak nicht zu extrahiren vermochten, während der beim Kochen jenes Rückstandes mit verdünnter Salzsäure bleibende Rest sich in jenem Reagens grösstentheils, oft fast vollständig, löste, habe ich in einer früheren Abhand-

auch die vor Kurzem von Lifschütz¹⁾ angegebene Mischung von Schwefelsäure mit verdünnter Salpetersäure scheint sie schon in der Kälte vollständig zu zerstören. Ferner lassen sie sich, so weit mir bekannt ist, durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien sämmtlich leicht in Lösung bringen, wobei sie in lösliche Modificationen umgewandelt worden; auch kalte 5 procentige Natronlauge greift sie an, jedoch nur langsam. Um die einzelnen Stoffe dieser Klasse zu charakterisiren, haben wir die aus ihnen hervorgehenden Glucosen untersucht; und es darf wohl behauptet werden, dass dieses Verfahren das geeignetste ist.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass möglicherweise einige der im Vorigen aufgeführten Substanzen in den Zellwandungen zu Verbindungen von hohem Moleculargewicht vereinigt sind. Von einer Discussion dieser Frage will ich an dieser Stelle absehen.

Ausführlichere Mittheilungen über die im Vorigen kurz dargelegten Versuchsergebnisse werde ich in der Zeitschrift für physiologische Chemie machen.

Zürich. Agricultur-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

366. A. Piutti: Bemerkungen über die Arbeiten von Hantzsch und Cramer: »Ueber die Monooxime der Bernsteinsäure«.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im achten Hefte der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft²⁾ veröffentlichen die Herren Hantzsch und Cramer eine Reihe von interessanten Untersuchungen über den bei 55° schmelzenden Oximidobernsteinsäureäther, welcher zuerst von mir³⁾ aus dem Oxim des Oxalessigäthers dargestellt worden war.

Herr Hantzsch (S. 1196) motivirt sein Eintreten in das Studium dieses Körpers und die auf seine Veranlassung von Andern (Cramer)

lung (Zeitschr. f. physiolog. Chemie 14, 270) geäußert, dass jene Substanzen in Kupferoxydammoniak unlöslich zu sein schienen. Doch liegt auf der Hand, dass die obige Beobachtung auch einer anderen Deutung fähig ist; es ist z. B. möglich, dass ein vielleicht nur in geringer Menge vorhandener Nebenbestandtheil die Unlöslichkeit der Hemicellulosen in Kupferoxydammoniak bedingte.

1) Diese Berichte XXIV, 1186.

2) Diese Berichte XXIV, 1192—1214.

3) Gazzetta chimica italiana 1888, 466.