

177. E. Winterstein: Ueber das pflanzliche Amyloid.

(Eingegangen am 28. März.)

Mit dem Namen Amyloid bezeichnen die Botaniker einen Zellwandbestandtheil, welcher gleich dem Stärkemehl durch Jod blaugefärbt wird. Derselbe ist in einer beträchtlichen Anzahl von Pflanzen nachgewiesen worden¹⁾. Ueber das chemische Verhalten desselben lagen bisher nur ganz unvollständige Angaben vor. Insbesondere war nicht bekannt, was für Glucosen das Amyloid bei der Hydrolyse liefert. Ueber letztere Frage ist nur von R. Reiss²⁾ ein Versuch angestellt worden, welcher jedoch eine Entscheidung nicht gebracht hat. Reiss trug nämlich die amyloidhaltigen Samen von *Tropaeolum majus*, nachdem sie vorher gepulvert worden waren³⁾, in 70procentige Schwefelsäure ein; nach 24 Stunden wurde die breiartige Masse mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit vom Ungelösten durch Filtration getrennt, mittels Baryumcarbonats von der Säure befreit und eingedampft; der Verdampfungsrückstand 1 Stunde lang mit 2procentiger Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt, dann wieder von der Säure befreit und eingedunstet. Da der in solcher Weise erhaltene Syrup rechtsdrehend war und ein bei 203° schmelzendes Osazon lieferte, so vermuthete Reiss, dass er Traubenzucker enthielt und dass letzterer aus dem Amyloid entstanden war. Da nun aber auch die Cellulose durch 70procentige Schwefelsäure in Lösung gebracht wird, so könnte die Annahme, dass die in jener Lösung enthaltene Glucose ausschliesslich aus dem Amyloid entstanden sei, nur dann als eine berechnigte erklärt werden, wenn die Zellwandungen der zur Verwendung gekommenen *Tropaeolum* Samen nur aus Amyloid bestanden hätten; letzteres ist aber nicht der Fall, wie aus den weiter unten gemachten Mittheilungen zu ersehen ist. Aus dem von Reiss angestellten Versuch lässt sich also nicht schliessen, welche Producte das Amyloid bei der Inversion liefert.

1) Man vergl. A. Tschirch. *Angewandte Pflanzenanatomie*, Bd. 1, S. 173. Ueber das Amyloid haben vorzugsweise folgende Forscher gearbeitet: S. Vogel und M. J. Schleiden, *Ann. der Physik u. Chemie*, Bd. 46, S. 398. — Trécul, *Compt. rend.*, 47, S. 687. — Godfrin, *Ann. de sc. nat.*, 6. Sér., T. 19, S. 1. — Frank, *Journ. für prakt. Chemie*, Bd. 95, S. 493. — R. Reiss, *Landwirthschaftliche Jahrbücher*, Bd. 18, S. 733—765.

2) *loc. cit.* S. 761.

3) Ob Eiweissstoffe und Fett zuvor entfernt wurden, kann ich aus den Angaben von Reiss nicht sicher ersehen.

Da das Amyloid den von E. Schulze¹⁾ als Hemicellulosen bezeichneten Zellwandbestandtheilen nahesteht, so habe ich auf Veranlassung des Genannten eine Untersuchung desselben ausgeführt. Als Material dienten vorzugsweise die Samen von *Tropaeolum majus*, ausserdem habe ich aber auch einige Versuche mit den Samen von *Paeonia officinalis* und *Impatiens Balsamine* angestellt. Ich bemühte mich zunächst, das Amyloid im möglichst reinen Zustand zu isoliren; dabei schlug ich, nachdem ich einige Vorversuche angestellt hatte, folgenden Weg ein: Die gepulverten Samen wurden successive mit Aether, heissem Weingeist, verdünnter Ammoniakflüssigkeit, kalter 1 procentiger Natronlauge extrahirt; den dabei verbleibenden Rückstand kochte ich, nachdem er mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen war, mit Wasser aus²⁾, um das Amyloid in Lösung zu bringen. Die etwas schleimigen Extracte, welche mittelst eines Sehtuchs vom Ungelösten getrennt wurden, versetzte ich mit Alkohol; das Amyloid schied sich nun als Gallerte aus; es wurde auf Sehtüchern abfiltrirt. Da das in dieser Weise erhaltene Product gefärbt und nicht völlig rein war, wurde es nochmals in Wasser gelöst, die Lösung durch Filtrirtuch gegossen und wieder mit Alkohol ausgefällt. Die Filtration der wässrigen Amyloidlösung durch Papier bietet beträchtliche Schwierigkeiten dar; sie gelang am besten bei Lösungen, welche bei einem Druck von 3—4 Atmosphären im Dampfopf dargestellt worden waren³⁾. Ich habe deshalb den grössten Theil des von mir dargestellten Amyloids in dieser Weise behandelt, diese Lösung durch Papier filtrirt und dann mit Alkohol ausgefällt.

Das in dieser Weise gereinigte Amyloid zeigte folgende Eigenschaften: Frisch gefällt bildet es eine farblose, durchsichtige, äusserst voluminöse Gallerte, die im Exsiccator zu einer faserig-blasigen amorphen Masse eintrocknet. In kaltem Wasser ist es nicht löslich, mit kochendem Wasser bildet es eine etwas schleimige Lösung. Dieselbe wird auf Zusatz einer geringen Jodmenge schön blau gefärbt. beim Erhitzen verschwindet die Färbung und kommt nach dem Erkalten wieder zum Vorschein. Diese Reaction, welche auch beim festen Amyloid eintritt, ist eine sehr empfindliche. Wie das Amyloid in diesem Punkte dem Stärkemehl gleicht, so giebt es auch alle die-

1) E. Schulze, Zur Chemie der pflanzlichen Zellmembranen, II. Abhandlung. Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. 15, S. 387—436; sowie diese Berichte, XXIV, 277.

2) Um das Amyloid möglichst vollständig zu extrahiren, mussten die feingepulverten Samen wiederholt (14—15 Mal) mit stets erneuerten Wassermengen ausgekocht werden.

3) Dass dabei eine Veränderung des Amyloids eintritt, ist nicht anzunehmen, denn das spezifische Drehungsvermögen ändert sich bei dieser Behandlung nicht.

jenigen Reactionen, welche Griessmayer¹⁾ für das Stärkemehl angegeben hat. Das Amyloïd wird aus der wässrigen Lösung durch Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammonsulfat und Ammonphosphat als schleimige Gallerte gefällt²⁾. Die wässrige Lösung ist rechtsdrehend; für $(\alpha)_D$ wurde $+93.5^0$ gefunden; eine genaue Ermittlung des specifischen Drehungsvermögens ist aber kaum möglich, da selbst verdünnte Lösungen nicht völlig durchsichtig sind. Durch Diastase lässt sich das Amyloïd nicht in Zucker überführen; auch durch Erhitzen mit Wasser unter Druck erhielt ich keine die Fehling'sche Lösung reducirende Flüssigkeit. In Kupferoxydammoniak ist es löslich. Durch F. Schulze'sches Reagens wird es zerstört. Beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure³⁾; die quantitative Ausbeute betrug 10.27 pCt. Beim Kochen mit 12procentiger Salzsäure entsteht Furfurol; nach dem Verfahren von de Chalmot und Tollens⁴⁾ wurden 15.44 pCt. erhalten.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

	I.	II.	Mittel
C	43.30	43.04	43.17 pCt.
H	6.09	6.07	6.08 »
O	—	—	— »

Stickstoff liess sich in der analysirten Substanz nicht nachweisen.

Durch Erhitzen mit $2\frac{1}{2}$ procentiger Schwefelsäure liess sich das Amyloïd leicht in Glucose überführen. Nachdem die Lösung durch Baryt von der Säure befreit worden war, wurde sie auf dem Wasserbade eingedunstet, der Verdampfungsrückstand in der Wärme mit Alkohol extrahirt, der alkoholische Extract vom Ungelösten abgossen und der Verdunstung überlassen. Ich erhielt so einen fast farblosen, rein süss schmeckenden Zuckersyrup, der erst nach Verlauf von 4 Monaten zu krystallisiren begann. Die Krystalle wurden fractionsweise aufgesammelt. Die erste Fraction zeigte, nachdem sie 2 Mal aus Alkohol umkrystallisirt worden war, die Eigenschaften der Galactose. Sie lieferte bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure (Schmelzpunkt 212^0); bei Bestimmung ihres specifischen Drehungsvermögens wurde in 7.6procentiger Lösung bei $17^0(\alpha)_D = +81.2^0$ gefunden.⁵⁾ Die zweite Fraction war offenbar ein Gemisch von Galactose und einem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 160, 48.

²⁾ Vergl. S. Pohl, Ueber die Fällbarkeit colloider Kohlenhydrate durch Salze. Zeitschrift f. physiol. Chemie 14, 154.

³⁾ Die Bestimmung wurde nach den Vorschriften von Kent und Tollens ausgeführt. Ann. Chem. Pharm. 227, S. 221.

⁴⁾ Diese Berichte XXIV, 3574.

⁵⁾ Nach den Bestimmungen von Meissl ist für eine 10procentige Lösung bei $17.5^0(\alpha)_D = +81.0^0$, Journ. für prakt. Chem., N. F., Bd. 22, S. 103.

niedriger drehenden Zucker. Die dritte Fraction enthielt eine Pentose, wie daraus hervorgeht, dass sie beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrothe Flüssigkeit gab; bei Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens wurde in 5.38 procentiger Lösung bei 17° $(\alpha)_D = + 30.1^{\circ}$ gefunden. Das letztere Resultat macht es unwahrscheinlich, dass die vorliegende Pentose Arabinose, für welche $(\alpha)_D = + 104-105^{\circ}$ ist, war; weit wahrscheinlicher ist die Gegenwart von Xylose; neben derselben fand sich jedenfalls noch eine andere Glucose vor. Für das Vorhandensein von Xylose spricht noch die Thatsache, dass ich aus den bei Oxydation des Amyloïds entstehenden Producten eine Säure isoliren konnte, welche die Eigenschaften der Trioxyglutarsäure besass¹⁾. Die von der letzten Zuckerkristallisation abgeessene syrupöse Mutterlauge lieferte ein Osazon, welches bei 145° schmolz. Es scheint, dass hier ein nichtkrystallisirender Zucker vorhanden war. Die Prüfung auf Mannose gab ein negatives Resultat.

Die vorstehenden Versuchsergebnisse beweisen, dass das Amyloïd bei der Hydrolyse Galactose und eine Pentose (Xylose) liefert; daneben war vermuthlich auch etwas Traubenzucker vorhanden; denn ich konnte aus den bei Oxydation des Zuckersyrups durch Salpetersäure erhaltenen Producten eine geringe Menge einer Säure gewinnen, deren saures Kaliumsalz und neutrales Silbersalz den entsprechenden Zuckersäureverbindungen glichen.²⁾ Die Silberbestimmung im Letzteren gab 51.27 pCt. Silber, während die Theorie 50.94 pCt. verlangt. Doch erhielt ich aus 6.2 g Zuckersyrup nur 0.2173 g des für zuckersaures Silber zu erklärenden Salzes; es kann demnach im Zuckersyrup nur eine geringe Menge von Traubenzucker enthalten gewesen sein. Dafür spricht auch noch, dass ich bei Anwendung einer geringeren Substanzmenge kein zuckersaures Kalium erhalten konnte.

Man hat bisher in der Regel wohl angenommen, dass das Amyloïd eine dem Stärkemehl, beziehungsweise der Cellulose sehr nahe stehende Verbindung ist. Mit Bestimmtheit ist dies von Trécul³⁾ ausgesprochen worden. Derselbe sieht in dem Amyloïd ein Uebergangsproduct vom Stärkemehl zur eigentlichen Cellulose. Die von mir gemachten Versuche beweisen aber, dass das Amyloïd bei der Einwirkung verdünnter Säuren andere Glucosen giebt, als Stärkemehl

¹⁾ Ueber die Eigenschaften vergl. man E. Fischer, diese Berichte XXIV, 1842. Bei der Darstellung der Trioxyglutarsäure konnte ich mich im Wesentlichen nach den Vorschriften E. Fischer's richten (loc. cit.).

²⁾ Die Darstellung derselben geschah nach den von Gans u. Tollens gegebenen Vorschriften, Ann. Chem. Pharm. 245, 215.

³⁾ Compt. rend. 47, 687.

und Cellulose. Ist auch vielleicht unter den bei Hydrolyse des Amyloïds entstehenden Producten Traubenzucker vorhanden, so besteht doch zweifellos der grösste Theil aus anderen Glucosen; und es ist wohl interessant, dass auch von Galactose, Xylose etc. eine Substanz sich ableiten kann, welche die Reactionen des Stärkemehls giebt¹⁾.

Ob das Amyloïd ein einheitlicher Körper ist, lässt sich auf Grund der von mir angestellten Versuche nicht mit Sicherheit entscheiden; für die Bejahung dieser Frage spricht jedoch die Thatsache, dass die aus *Tropaeolum majus* und *Paeonia officinalis* dargestellten Amyloïdpräparate annähernd die gleichen Mengen Schleimsäure und Furfurol gaben.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die nach vollständiger Extraction des Amyloïds verbliebenen Rückstände der obengenannten Samen beim Kochen mit 3procentiger Schwefelsäure Flüssigkeiten lieferten, welche sehr bedeutende Mengen Glucose enthielten. Aus denselben liess sich Galactose isoliren, daneben konnte aber auch das Vorhandensein einer Pentose (wahrscheinlich Xylose) nachgewiesen werden.

Diese Beobachtungen stimmen überein mit einer von Frank²⁾ gemachten Angabe. Derselbe sagt, dass die secundären Membranen der Cotyledonen von *Tropaeolum majus* durch kochendes Wasser nicht vollständig gelöst wurden; es blieben gewisse Schichten in einem aufgelockerten Zustande zurück. Es darf wohl angenommen werden, dass diese nach Extraction des Amyloïds zurückbleibenden Zellschichten Kohlenhydrate enthalten, welche zu den Hemicellulosen zu rechnen sind. Die Menge derselben war, nach der erhaltenen Glucosequantität zu urtheilen, mindestens ebenso gross, wie die in den gleichen Samen enthaltene Amyloïdquantität.

Ausführliche Mittheilungen über die im Vorigen kurz beschriebenen Versuche sollen demnächst an anderem Orte gemacht werden.

Zürich. Agriculturchem. Laborat. des Polytechnikums.

¹⁾ Die Annahme, dass die von mir untersuchten Amyloïdpräparate nur in Folge der Beimengung von etwas Stärkemehl die Jodreaction gaben, muss als ausgeschlossen betrachtet werden, weil diese Reaction eine äusserst intensive war.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 95, 494.