

beschrieben worden sind, in Abrede stellen zu wollen. Da meine Stellung mir die Verpflichtung nahelegt, mich eher mit Gegenständen aus den Gebieten der pharmaceutischen, physiologischen und toxikologischen Chemie zu beschäftigen, so muss ich die weitere Verfolgung der angeregten Fragen Denjenigen überlassen, die sich specieller für jene Säure interessiren. Mir konnte lediglich daran gelegen sein, eine allgemein verbreitete und als selbstverständlich geltende Erklärung gewisser Vorgänge in Zweifel zu ziehen, und zwar auf Grund neuerer und älterer Beobachtungen, von denen die letzteren wohl übersehen worden sind, da sie weder in den neueren Abhandlungen über die bewusste Schwefelverbindung, noch in den mir zugänglichen Handbüchern Erwähnung gefunden haben.

Strassburg, Pharm. Institut der Universität.

#### 494. G. de Chalmot: Die Bildung der Pentosane in den Pflanzen.

(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ogleich die Pentosane<sup>1)</sup> nicht das Interesse in uns erwecken können, das die Hexosane und die Eiweisskörper beanspruchen, so haben sie doch auch, schon ihrer weiten Verbreitung wegen, Anspruch auf unsere Aufmerksamkeit.

In den letzten Jahren sind Pentosane in fast sämtlichen Pflanzentheilen, wo man danach gesucht hat, aufgefunden worden und bisweilen in so grossen Mengen, dass sie 30 und mehr Procente von der Trockensubstanz ausmachen.

Schon seit einiger Zeit habe ich versucht aufzufinden, auf welche Weise die Pentosane in den Pflanzen entstehen. Ich bin ursprünglich von der allgemeinen Annahme ausgegangen, dass die Pentosen entweder neben Hexosen bei dem Assimilationsprocesse entstehen, oder dass die Pentosen aus Hexosen gebildet werden. Im Laufe meiner Versuche hat sich herausgestellt, dass die Pentosen nicht oder nur in sehr geringen Mengen bei dem Assimilationsprocesse entstehen. Die Mengen der löslichen Pentosen in den Blättern sind zu gering, um die sofortige Abfuhr von den in den Chlorophyllkörnern gebildeten Pentosen wahrscheinlich zu machen, und eine Anhäufung von Pentosen in den Blättern während des Tages findet nicht statt<sup>2)</sup>. Die Pentosen werden somit aus Hexosen gebildet. Ein directer Beweis hierfür ist

<sup>1)</sup> Pentosane sind Körper, die bei der Hydrolyse Pentosen liefern. Tollens.

<sup>2)</sup> Journ. Americ. chem. Soc. 15, 618.

übrigens die sehr beträchtliche Zunahme der Pentosane in Gramineensamen, die im Dunkeln keimen<sup>1)</sup>.

Es fragt sich nun, auf welche Weise die Pentosen aus den Hexosen entstehen. Ich habe in den folgenden Zeilen einen Versuch gemacht, um auf Grund der bis jetzt bekannten chemischen und physiologischen Thatsachen diese Frage zu lösen.

Bei der Hydrolyse der verschiedenen Pentosane entstehen zwei Pentosen: *l*-Xylose und *l*-Arabinose.

Xylane (Xylose liefernde Substanzen) sind fast immer gemischt mit Glucosanen, z. B. kommt das Holzgummi immer neben Glucose-Cellulose vor und Xylosegruppen bilden selbst einen Theil vieler Cellulosen<sup>2)</sup>. Arabinosegruppen kommen meist neben Galactosegruppen vor, so dass beide Zucker früher selbst öfters verwechselt wurden. So kommen sie neben einander vor: in Arabinsäure<sup>3)</sup>, in Kirschgummi<sup>4)</sup>, in Trachantgummi<sup>5)</sup>, in Pflirsichgummi<sup>6)</sup>, in Kaffeebohnen<sup>7)</sup> und in dem Paragalactan verschiedener Leguminosensamen<sup>8)</sup>. In Cellulose ist nie Galactose nachgewiesen worden<sup>9)</sup>, auch keine Arabinose.

Es giebt allerdings auch einige Ausnahmefälle, wo Xylose nicht neben Glucose-, und Arabinose nicht neben Galactosegruppen vorkommen. So fand Stone in den Früchten von *Gymnocladus Canadensis* einen Gummi, der wahrscheinlich Arabinose- und Glucosegruppen enthält<sup>10)</sup>. Er theilt aber nicht mit, dass er nach Galactosegruppen gesucht hat. In Amyloid fand Winterstein<sup>11)</sup> Galactose und Xylose neben nur wenigen Glucosegruppen. In Roggen- und Weizenkleie sind nach E. Schulze und Steiger<sup>12)</sup> und nach Tollens und C. Schulze<sup>13)</sup> wenige Arabinose- neben vielen Xylose- und Glucosegruppen vorhanden.

Wenn wir die Fischer'schen Formeln von *d*-Glucose mit *l*-Xylose und von *d*-Galactose mit *l*-Arabinose vergleichen<sup>14)</sup>, dann finden wir in beiden Fällen sehr grosse Uebereinstimmung.

1) Eine längere Abhandlung über das Verhalten der Pentosane beim Keimen wird bald im American Chemical Journal erscheinen.

2) E. Schulze, diese Berichte 24, 2277; Winterstein, Zeitschr. physiol. Chem. 17, 381; Tollens und Schulze, Ann. d. Chem. 271, 55.

3) Tollens, Kohlehydrate 214 u. f.      4) l. c.      5) l. c.

6) Stone, Americ. Chem. Journ. 12, 435.

7) E. Elwell, Americ. Chem. Journ. 14, 473.

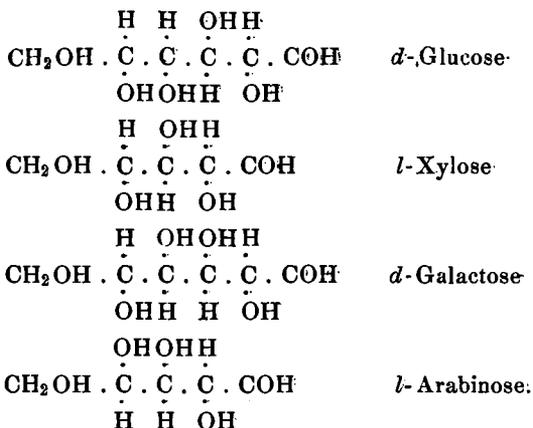
8) Schulze, Landw. Vers.-St. 41, 223, Zeitschr. physiol. Chem. 14, 227.

9) Diese Berichte 24, 2281.

10) Americ. Chem. Journ. 15, 660.      11) Diese Berichte 25, 1237.

12) Diese Berichte 23, 3110.      13) Ann. d. Chem. 271, 55.

14) Diese Berichte 24, 2685 und 27, 385.



Wir sehen, dass *l*-Xylose aus *d*-Glucose und *l*-Arabinose aus *d*-Galactose entsteht, wenn die endständige Alkoholgruppe auf irgend eine Weise eliminiert wird. Dieses könnte nun am einfachsten stattfinden, wenn diese Gruppe Sauerstoffaufnahme, zu Carboxyl oxydirt und als Kohlensäure abgespalten würde. Wir würden dann als Zwischenproducte bekommen 1) Verbindungen mit zwei Aldehydgruppen und structurisomer mit Glucoson, und 2) Glucuronsäure (aus Glucose) oder eine stereoisomere Säure (aus Galactose). Eine derartige Oxydation kann man sich nur denken, wenn die Aldehydgruppe der Hexosen durch Bindung festgelegt und vor Oxydation geschützt ist, wie es auch E. Fischer bei der Bildung von Glucuronsäure im thierischen Organismus annimmt<sup>1)</sup>. Nun finden wir, dass die Pentosenmoleküle in den Pflanzen fast immer zu grösseren Complexen vereint sind, in denen die Aldehydgruppen theilweise oder sämmtlich gebunden sind. Nur sehr kleine Mengen löslicher und diffusionsfähiger Pentosane, welche einfache Pentosen sein können, wurden von mir aufgefunden. Der grösste Gehalt an löslichen Pentosanen war 0.4 pCt., und in den meisten Pflanzen war er nicht grösser als 0.05 pCt.<sup>2)</sup>. Die löslichen Pentosane können übrigens aus unlöslichen entstehen<sup>3)</sup>. Der sehr kleine Gehalt an löslichen Pentosanen deutet auch darauf hin, dass die Pentosen jedenfalls grösstentheils an den Stellen, wo wir sie finden, gebildet werden. Dass Glucuronsäure bequem Kohlensäure abspalten kann, geht daraus hervor, dass sie beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren fast eben soviel Furfurol liefert wie die Pentosen<sup>4)</sup>.

Ich glaube nun, dass es nicht zu gewagt ist, die folgende Hypothese aufzustellen: Die Pentosenmoleküle entstehen in Complexen von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 524.

<sup>2)</sup> Americ. Chem. Journ. 15, 21.

<sup>3)</sup> Americ. Chem. Journ. 15, 276.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 2569.

condensirten Hexosenmolekülen, wo alle oder ein Theil der Aldehydgruppen durch Condensation vor Oxydation geschützt sind, und wie wir sie in den Hemi-Cellulosen und Cellulosen vor uns haben. Sie entstehen durch Oxydation und Abspaltung von den endständigen Alkoholgruppen der Glucose- und Galactosemoleküle.

Ich will es dahingestellt sein lassen, ob in einigen Pentosanen die Oxydationsstufen der endständigen Alkoholgruppen (Aldehyd- und Carboxylgruppen) noch vorhanden sind. Jedenfalls ist dieses nicht unmöglich. Diese Pentosane würden dann sauerstoffreicher sein. So würde ein condensirter Glucuronsäurecomplex ( $C_6H_8O_6$ ) nur 40.91 pCt. Kohlenstoff enthalten, während ein condensirter Hexosencomplex ( $C_6H_{10}O_5$ ) 44.44 pCt. und ein condensirter Pentosencomplex ( $C_5H_8O_4$ ) 45.45 pCt. enthält.

In Wirklichkeit fanden Cross, Bevan und Beadle<sup>1)</sup> in Gramineencellulose 42.4 resp. 41.8 pCt. Kohlenstoff. Auch ihre Zahlen für Wasserstoff (5.4—5.8 pCt.) sind niedriger als sie den Formeln  $C_6H_{10}O_5$  und  $C_5H_8O_4$  entsprechen würden. Diese Cellulose liefert übrigens Furfuröl und enthält Gruppen, welche die Phloroglucinreaction der Pentosen zeigen<sup>2)</sup>. Durch die Phloroglucinreaction und die Furfurölbildung sind aber Glucuronsäure- und Pentosengruppen nicht zu unterscheiden.

Jedenfalls ist die Bildung der Pentosane in der Pflanze doch wohl etwas mehr verwickelt. So ist sie ebensowohl an die lebende Zelle gebunden, wie die Bildung von Stärke oder Eiweisskörper. Die todten Theile nehmen nicht an Pentosanen zu, wie ich es bei der Untersuchung über die Holzbildung gefunden habe<sup>3)</sup>. Auch besteht ein Verband zwischen der Stickstoffversorgung der Pflanze und der Pentosanbildung<sup>4)</sup>. Pflanzen, die reicher an Stickstoffverbindungen sind, enthalten weniger Pentosane.

Diese Thatsachen stehen aber nicht im Widerspruch mit der Hypothese. Sie mögen vielleicht künftig damit in Zusammenhang gebracht werden.

Agricultural-Dept. Richmond, Va., im August 1894.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1063.

<sup>2)</sup> E. Schulze, diese Berichte 24, 2283.

<sup>3)</sup> Americ. Chem. Journ. 16, 218.

<sup>4)</sup> Siehe Anmerkung <sup>1)</sup> S. 2723.