

Mittheilungen.

517. C. F. Cross, E. J. Bevan und Claud Smith:
Ueber einige chemische Vorgänge in der Gerstenpflanze.

(Eingegangen am 12. October.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ haben wir auf die exceptionellen Eigenschaften der »Cellulosen« der Cerealien hingewiesen; dieselben sind »Oxycellulose« von niedrigem Kohlenstoffgehalt und liefern beim Kochen mit Salzsäure 12—13 pCt. Furfurol. Da dieser Procentsatz nur wenig niedriger ist als der, welchen das gesammte Stroh liefert, so ist es ersichtlich, dass die energischen hydrolysirenden Eingriffe, welche zur Isolirung der Cellulosen nothwendig sind, die proportionale Vertheilung der Furfuroide nicht ändern.

Diese Bestandtheile finden sich mithin in der gesammten Strohschubstanz in einem annähernd constanten Verhältniss zu den übrigen Constituenten — wahrscheinlich Aldosegruppen —, zu welchen sie auch in einer nahen Beziehung zu stehen scheinen.

Der aussergewöhnlich hohe Gehalt an Furfuroiden in diesen Naturproducten lässt dieselben als vielversprechende Untersuchungsobjecte zur Lösung gewisser Assimilationsprobleme erscheinen. Wir haben während zweier Jahre, 1894 und 1885, dauernde Beobachtungen an ausgewählten Gerstenpflanzen angestellt, welche auf den Feldern 1 und 6 der Royal Agricultural Society's Experimental Station in Woburn gewachsen waren.

Die Absicht und der Zweck dieser Beobachtungen wird sich aus dem Bericht über die angewandten Methoden und deren Resultate erkennen lassen.

Die Felder waren derartig ausgewählt, dass das eine (a) ein Minimum (Feld 1) und das andere (b) ein Maximum (Feld 6) der Ernte an Stroh und Korn während eines jahrelangen Zeitraums lieferte, indem (a) beständig ungedüngt blieb, (b) dagegen per Morgen und per Jahr eine Maximaldüngung mit künstlichem Dünger erhielt, der zusammengesetzt war aus 90 K Kaliumsulfat, 45 K Natriumsulfat, 45 K Magnesiumsulfat, 180 K Superphosphat und 124 K Natriumnitrat.

Die Pflanzen wurden in Intervallen gesammelt und nach dem folgenden Schema analysirt: 1) Trockne Substanz, 2) Asche, 3) Permanentes Gewebe, 4) Furfurolbestimmung in der gesammten Pflanze und im permanenten Gewebe²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1061.

²⁾ Die Resultate sind durchweg in Beziehung auf die ganze Pflanze wiedergegeben. Für die landwirthschaftliche Bedeutung der Zahlen ist es

Wir müssen die Bedeutung dieses letzteren Ausdrucks, und wie die Menge dieses Pflanzentheils bestimmt wurde, in Kürze erklären. Man kann die Pflanze betrachten als aufgebaut aus Zellgewebe, faserigem Gewebe und Zellinhalt. Unter letzterem verstehen wir die leichter hydrolysirbaren Bestandtheile einschliesslich der Pentosane. Der Eliminationsprocess ist nun der folgende:

Die ganze Pflanze wird zunächst zu Spreu zerkleinert und darauf mit siedendem Alkohol erschöpfend extrahirt.

Der Rückstand wurde mit Natronhydratlösung (2 pCt. Na_2O) einige Stunden lang in der Kälte digerirt, darauf mit kaltem und schliesslich mit kochendem Wasser gewaschen. Der nun bleibende Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure (2 pCt. HCl) einige Stunden lang in der Kälte behandelt, darauf mit kaltem und schliesslich mit kochendem Wasser ausgewaschen. Das nun Zurückbleibende sehen wir als den Theil an, der annähernd nur die Gewebebestandtheile darstellt. Der Process besteht in einer stufenweisen Hydrolyse und ergibt wie alle solchen Prozesse ein Resultat von empirischem und etwas willkürlichem Werth. Dieser Werth kann am besten durch Betrachtung der numerischen Resultate beurtheilt werden.

Die Furfurobestimmung in diesem Rückstand zeigt die Beziehung zwischen den Furfuroïden dieses Products und denjenigen der gesammten Pflanze und mithin das Verhältniss in den leichter hydrolysirbaren Bestandtheilen der Pflanze. Die Verhältnisszahlen in der letzten Columne geben daher ein Bild von der Geschichte des Aufbaues in Bezug auf die Furfuroïde.

Die Zahlen für die Asche sind nicht angegeben; die in der Tabelle enthaltenen Resultate sind auf aschefreie Substanz berechnet.

Stickstoffbestimmungen wurden zwar auch ausgeführt, sie sind jedoch nicht angegeben, da sie zu dem in dieser Mittheilung behandelten Problem in keiner Beziehung stehen.

Wir wollen die in der Tabelle niedergelegten Resultate nicht in ihren Einzelheiten besprechen. Die geringeren Abweichungen erklären sich selbst, und uns interessiren bei dem jetzigen Stande der Untersuchungen nur deren allgemeine Ergebnisse.

I. Die Bedingungen der Bodenernährung haben, wie man sieht, nur wenig Einfluss auf die Zusammensetzung der Pflanze. Ein Vergleich von je zwei Zahlen, die sich auf die beiden Felder beziehen, zeigt allerdings gewisse Schwankungen, welche besonders in der activsten Zeit des Wachstums, d. h. in der Blüthezeit, hervortreten. Im Gegensatz zu diesen Abweichungen ist die Zusammensetzung der

nothwendig, die späteren in Beziehung auf Korn und Stroh erhaltenen Resultate in Betracht zu ziehen. Diese Gesichtspunkte werden an anderer Stelle erörtert werden.

Gerstenproben (Woburn) 1894.

Datum	Alter der Pflanze	Feld	Trocken- substanz pCt.	Furfurol pCt. der Trocken- substanz (a)	Permanentes Gewebe pCt. der Trocken- substanz	Furfurol aus dem permanenten Gewebe pCt. des Gewebes der ganzen Pflanze (b)	Verhältniss a : c
7. Mai . . .	6 Wochen	1	19.4	7.0	53.4	12.7	1.03 : 1
		6	14.7	7.0	55.9	10.3	1.23 : 1
4. Juni . . .	10 »	1	17.6	7.7	52.9	11.6	1.26 : 1
		6	13.5	8.1	58.5	13.4	1.04 : 1
10. Juli . . .	15 »	1	42.0	9.0	65.7	9.8	1.40 : 1
		6	32.9	10.6	65.7	12.5	1.30 : 1
Ernte { 21. August . . .	21 »	1	64.0	11.9	70.0	14.5	1.18 : 1
		6	64.6	13.4	70.5	15.0	1.26 : 1
Ernte { 31. August . . .	22 »	1	84.0	12.7	75.0	16.5	1.02 : 1
		6	86.4	12.4	78.4	15.1	1.05 : 1

Gerstenproben (Woburn) 1895.

15. Mai . . .	7 »	1	20.6	6.6	53.9	10.2	1.20 : 1
		6	17.8	5.8	56.7	9.6	1.07 : 1
18. Juni . . .	12 »	1	34.6	8.0	38.2	14.7	1.42 : 1
		6	33.4	7.6	44.5	15.0	1.14 : 1
16. Juli . . .	16 »	1	52.8	12.1	55.6	16.3	1.33 : 1
		6	54.4	10.6	46.2	19.1	1.20 : 1
Ernte { 16. August . . .	20 »	1	66.8	9.2	49.1	17.0	1.10 : 1
		6	65.0	9.8	49.8	19.1	1.04 : 1
Ernte { 3. September . . .	22 »	1	84.3	10.4	45.7	17.6	1.31 : 1
		6	86.3	10.2	45.3	17.3	1.30 : 1

Feld 1 Minimalernte.

Feld 6 Maximalernte.

Pflanze in dem Anfangsstadium der Keimung und des frühen Wachstums und in der Periode des Reifens unter Bedingungen einer minimalen und maximalen Bodenernährung die gleiche.

II. Die atmosphärischen Bedingungen haben selbstverständlich einen sehr deutlichen Einfluss auf die Geschichte der Assimilation. In den zwei Jahren 1894 und 1895 haben wir in Beziehung auf Sonnenschein, Temperatur und Regenmenge zwei in entgegengesetzter Richtung von dem normalen Mittel abweichende Jahre gehabt, und ihr Einfluss auf die experimentellen Zahlen ist ein ausserordentlich grosser; er tritt am meisten hervor in Beziehung auf das »permanente Gewebe«. In dem verhältnissmässig nassen Jahre 1894 zeigen die Zahlen für diese »Constante« ein beständiges Anwachsen; im Jahre 1895 hat der strahlende und beständige Sonnenschein bis zu und noch einschliesslich der Blütheperiode einen ganz abweichenden Verlauf hervorgerufen, indem die Umbildung der Kohlehydrate in die permanente oder celluloseartige Form bedeutend vermindert worden ist. Die folgende Periode war regnerisch und die Gewebebildung blieb in einem fast constanten Verhältnis zur Assimilation. In der Reifeperiode zeigt sich ein Abfallen; die Substanzveränderung, welche mit der Samenbildung zusammenfällt, scheint auf Kosten des Gewebes stattzufinden.

Der hohe Procentgehalt an hydrolysirbaren Kohlehydraten in der Pflanze¹⁾ des Jahres 1895 und das Anwachsen dieses Gehaltes von der Blüthe bis zum Reifen deutet auf naheliegende Schlussfolgerungen bezüglich des relativen Futterwerthes von Stroh, welches in schönen trocknen Jahren gewachsen ist, und andererseits bedingt die beständige Vermehrung des Gewebes (Cellulose) in dem Stroh der nassen Jahre einen höheren Werth für die Papierfabrication und andere Verwendungen.

III. Die Furfuroide lassen sich, wie schon angeführt wurde, in der Hauptsache als oxydirte Abkömmlinge der Hexosen auffassen, und es erschien möglich, dass sie durch Oxydation von Hexosen in der Pflanze gebildet werden. Die Resultate deuten jedoch nicht darauf hin, dass sie erst nach der Assimilation entstehen; sie scheinen als solche assimilirt zu werden und ihre Bildung würde mithin mehr von der Constitution der assimilirenden Substanz als von den Assimilationsbedingungen abhängen.

Die »Gesamtfurfuroide«, deren Menge sich aus dem aus der ganzen Pflanze erhaltenen Furfurol ergibt, zeigen ein beständiges

¹⁾ Derselbe ist zum Theil den abweichenden Gewichtsverhältnissen des Strohs zum Korn zuzuschreiben. Diese Verhältnisse werden anderswo discutirt. Für das Stroh allein (Feld 6) wurden bestimmt: Trockensubstanz 88.8, Furfurol 13.2, permanentes Gewebe 65.8, Furfurol aus perm. Gew. 18.4.

Anwachsen. Im Jahre 1894 verlief dieses Anwachsen continuirlich und *pari passu* mit der Vermehrung des permanentes Gewebes. Es muss bemerkt werden, dass sich in der vierten Periode dieses Jahres (1895) ein beträchtliches Abfallen bemerkbar machte, und zwar geschah diese Veränderung auf Kosten der hydrolysirbaren Furfuroide, denn die Gewebefurfuroide blieben constant.

Bei einer breiten und allgemeinen Betrachtung der Resultate macht sich eine deutliche Neigung zur Ansammlung von Furfuroiden bemerkbar, und zwar werden dieselben hauptsächlich in den beständigeren oder celluloseartigen Formen aufgebaut.

Auf der anderen Seite zeigt die Geschichte dieser Producte in den 1894er Pflanzen ein continuirliches Anwachsen der hydrolysirbaren Formen bis zu einem Maximum in der Blütheperiode, wo sie 33 pCt. der Gesamtmenge betragen. In der Reifeperiode dauert zwar dieses Anwachsen in Beziehung auf die Gesamtfurfuroide fort, die hydrolysirbaren Furfuroide aber nehmen bis zu jenem geringen Procentgehalt ab, welcher die frühen Perioden des Wachsthums kennzeichnet.

Im Jahre 1895 waren die Ergebnisse durchaus andere. In Feld 6 zeigen die hydrolysirbaren Furfuroide ein beständiges Ansteigen, aber zu einem niedrigeren Maximum in der Blütheperiode; dann folgt wiederum eine Verminderung wie im Jahre 1894. In der letzten Periode aber, welche auf das Mähen folgt, wurde umgekehrt wieder das Maximum erreicht. Es lässt sich bemerken, dass auch das permanente Gewebe eine rückläufige Veränderung aufweist. Nach diesen Zahlen scheint es, dass die Gewebebestandtheile in dem Maasse, als der Samen heranreift, zur Befriedigung der Bedürfnisse der Pflanze beitragen müssen.

Das Hauptergebniss dieser Beobachtungen ist, dass dieselben zeigen, dass diese Gruppe von Furfuroiden nicht als Absonderungs-Producte anzusehen ist. Die Pentosane haben folgende Eigenschaft: wenn sie einmal gebildet sind, so scheinen sie nicht mehr weiter zur Bildung des Gewebes verwendbar zu sein. Aber in den Assimilationsproducten der Cerealien haben wir eine Gruppe Furfurol liefernder Kohlehydrate vor uns, welche zum Aufbau der Cellulose in der Pflanze dienen und im Allgemeinen ihre organische Verwandtschaft zur Pflanze beibehalten.

Das Problem, welches sich jetzt darbietet, besteht in der Constitutionsbestimmung dieser Furfuroide als nothwendige Grundlage für eine erschöpfendere Analyse der Kohlehydrate der wachsenden Pflanze.

Wir sind damit beschäftigt, die Producte der verschiedenen hydrolytischen Aufspaltungsprocesse des Stroh und der Strohcellulosen zu

studiren in der Absicht, die Furfuroide zu isoliren und ein vollständigeres Schema zur Diagnose des Assimilationsverlaufes und der Substanzveränderung aufzustellen.

New Court, London W.C.

518. C. F. Cross: Ueber die Constitution der Pectinstoffe.

(Eingeg. am 12. October.)

Die Pectinverbindungen bilden eine Gruppe von Pflanzenbestandtheilen, welche lange Zeit als nahe Verwandte der Kohlehydrate angesehen wurden. Man nahm gewöhnlich an, dass sie durch ein höheres Atomverhältniss von Sauerstoff zu Wasserstoff als das normale 1 : 2 ausgezeichnet seien und in Folge dessen mehr die Merkmale von Säuren besässen und durch Spaltung (Hydrolyse) in ein Gemenge von neutralen (Aldose-) Gruppen und von Säuren (COOH-Verbindungen) übergingen.

Nach späteren Untersuchungen, welche von Tollens in seinem Buch »Kohlenhydrate« (11, 1895) aufgeführt sind, scheint es jedoch, dass diese Unterscheidung nicht mehr aufrecht erhalten werden kann.

Eine neuere Untersuchung von Tromp de Haas und Tollens¹⁾, welche unter andern in dem genannten Werk citirt ist, hat gezeigt, dass in einer Reihe typischer Pectinstoffe das Atomverhältniss O : H annäherd gleich 1 : 2 ist und dass also diese Verbindungen sowohl in ihrer Zusammensetzung als in ihren Eigenschaften durch unmerkliche Zwischenstufen allmählich in die Gruppe der Pflanzenschleime übergehen. Ueber diesen Punkt äussern sich die genannten Autoren folgendermaassen: »Nach der obigen Annahme sind manche Pectinstoffe zwar den Pflanzenschleimen sehr nahestehend, aber doch als besondere Gruppe von den letzteren getrennt zu betrachten, nämlich als Oxypflanzenschleime«.

Eine Betrachtung der Resultate dieser Untersuchungen führt jedoch zu umfassenderen und positiveren Schlussfolgerungen, welche in dieser Mittheilung kurz auseinandergesetzt werden sollen.

Die bei einer Reihe von Pectinstoffen erhaltenen analytischen Resultate fallen mit einer einzigen wichtigen Ausnahme zwischen die Grenzwerte:

$$C = 40.8 - 43.5 \quad H = 5.6 - 5.7.$$

Ich hebe hervor, dass die Zusammensetzung der Körper der Oxycellulose-Cellulosereihe der natürlichen Producte grösstentheils in denselben Grenzen liegt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 278—295.