

los; sie wirkt auf Frösche und andere Thiere nach Subcutaninjection sehr giftig¹⁾. Durch Tannin und bas. Bleiacetat wird sie gefällt, aus conc. Lösung auch durch Chlorwasser, desgl. durch Phenol. Die in § 92 angegebenen Reactionen der Eiweisssubstanzen theilt sie nicht.

Bei längerem Aufbewahren des Mutterkornes scheint ein Theil der Sclerotinsäure in eine andere verwandte Substanz überzugehen, welche 6,6% Stickstoff enthält und welche wir Scleromucin genannt haben. Dieses kann durch warmes Wasser gleichfalls aus Mutterkorn extrahirt werden, es wird aber schon durch weniger Weingeist gefällt. Noch feucht vertheilt es sich in Wasser zu schleimiger Flüssigkeit, einmal getrocknet, wird es von kaltem Wasser nicht, von warmem nicht leicht aufgenommen. In den übrigen Eigenschaften, auch in der Wirkung, stimmen Scleromucin und Sclerotinsäure mit einander überein.

Stärkemehl, Lichenin, Holzgummi etc.

§ 243. Dass das Stärkemehl nichts Homogenes darstellt, ist bekannt. Trotzdem ist es Usus und praktisch auch vollkommen gerechtfertigt, dass wir nach den in §§ 113—115 angegebenen Methoden die Gesamtmenge der dasselbe ausmachenden Kohlehydrate bestimmen. In der Regel unterschied man früher im Wesentlichen drei Arten von Bestandtheilen des Stärkemehles, deren einer bei längerem Zerreiben desselben mit Glaspulver und kaltem Wasser von letzterem zu jodbläuender Solution aufgenommen wurde — lösliche Stärke, Amidulin und ϵ Amylon (Bechamp) —, deren zweiter — Granulose (Amylin, Amylogen, α Amylon Bechamp) — den Hauptbestandtheil aller Stärkemehlarten ausmacht und sich durch Unlöslichkeit in kaltem Wasser, Löslichkeit in Speichel und nicht zu concentrirter kalter Mineralsäure, in 1—2-procentiger Natronlauge, conc. Jodkaliumlösung und gleichfalls durch die Fähigkeit Jod zu bläuen auszeichnet, während der dritte — Cellulose — in Form von Membranen vorkommt, welche die Gestalt der Stärkekörner bedingen, durch Jod zunächst nur gelb, erst nach dem Kochen mit Wasser violett gefärbt werden und sich auch durch Einwirkung von Chlorzink in Jod blaufärbende Substanz umsetzen.

¹⁾ 0,03—0,04 g bewirken bei Fröschen Anschwellung der Haut, fast vollständige Lähmung, welche mit den hinteren Extremitäten beginnt. Das Thier reagirt nicht auf Reize, zeigt überhaupt kein anderes Lebenszeichen, als nur seltene und schwache Contractionen des Herzens. Tritt nach 5—7 Tagen allmählig eine scheinbare Besserung ein, so ist diese nicht immer von Bestand, sondern das Thier erliegt mitunter noch einem Rückfall.

Vor einigen Jahren hat nun Nägeli¹⁾ die Ansicht entwickelt, dass es zwei verschiedene Modificationen des Amylons gebe, deren eine, die jodbläuende, er die blaue, deren zweite, Jod gelbfärbende, er die gelbe nennt. Beide sollen durch Uebergänge mit einander verbunden sein, welche sich mit Jod resp. violett, roth, rothgelb, färben und deren Verschiedenheiten möglicherweise auf ungleiche Dichtigkeitsverhältnisse zurückzuführen sind, die dementsprechend gegen lösende und chemisch verändernde Agentien ungleiche Resistenz zeigen. Die blaue Modification als die leichtest angreifbare dürfte demnach als die wenigst dichte aufzufassen sein. Es folgt die violette, dann die rothe und so weiter bis zur gelben, deren dichteste Formen die grösste Aehnlichkeit mit dem Zellstoff besitzen. Beim Kochen von Stärkemehl mit Wasser geht die blaue Modification in Lösung und durch ihre Vermittelung wird auch die gelbe von der Flüssigkeit aufgenommen. Wird erstere durch Fäulniss etc. zerstört, so scheidet sich die gelbe wieder aus. Aus der durch längeres Kochen mit Wasser hergestellten Solution letzterer (siehe oben) gewinnt man beim Eindampfen Krystalle, welche sich mit Jod höchstens gelb färben — Amylodextrin.

In den verschiedenen Stärkemehlsorten kommen die eben erwähnten Körper in ungleicher Menge vor und es kann dies vielleicht zur Charakteristik derselben verwerthet werden. Es könnte durch vergleichende Versuche z. B. festgestellt werden, wie lange eine Säure von bestimmter Concentration einzuwirken habe, bis die Blaufärbung oder Rothfärbung mit Jod aufhört.

Um die gelbe Modification, die frühere Cellulose, γ Amylon (Bechamp), zu isoliren, habe ich²⁾ Digestion mit 40 Th. gesättigter Chlornatriumlösung, welche mit 1% Chlorwasserstoff versetzt ist, bei höchstens 60° und späteres Auswaschen mit Wasser und verdünntem Alkohol empfohlen. Ich habe auf diesem Wege aus Arrow-Root 3,4%, Weizenstärke 2,3%, Kartoffelstärke 5,7% erhalten.

§ 244. In manchen Pflanzentheilen bemerkt man, falls Schnitte derselben mit Jodwasser betupft werden, eine Blaufärbung der Zellwände, ähnlich wie sie beim Stärkemehl vorkommt. Diese Reaction hat wohl zu der Hypothese Anlass gegeben, dass auch die Cellulose in einer jodlösenden Modification vorkommen könne.

Ich habe mich von der Richtigkeit dieser Anschauung bisher nicht überzeugen können, bin vielmehr der Ueberzeugung, dass in solchen Fällen in der betr. Zellwand neben Cellulose, welche als

¹⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. B. 173 p. 218 (1874). Siehe auch Musculus in den Annal de Chim. et de Phys. T. 2 p. 385 (1874), Musculus u. Gruber im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 28 p. 308 (1878), Bondonneau Repert. de Pharm. T. 3 p. 231 (1875) u. Journ. de Pharm. et de Chim. T. 23 p. 34 (1875), Bechamp ib. p. 141.

²⁾ Landw. Zeitschr. Jg. 1862 Mai—Septbr., Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1 p. 410 u. p. 437.

solche sich durch Resistenz gegen ein Gemenge von Kaliumchlorat und Salpetersäure erkennen lässt, andere Kohlehydrate (Amyloid) vorliegen, wahrscheinlich z. Th. von der Zusammensetzung $C^{12}H^{22}O^{11}$, die ja auch der Arabinsäure, dem Pararabin etc. zukommt. Zu untersuchen wäre wohl, ob es sich hier nicht z. Th. um Hydrocellulosen handelt, wie sie unter Einfluss von conc. Schwefelsäure, Chlorzink etc. aus Zellstoff hervorgehen können. Durch genügend lange Behandlung der Zellmasse mit obigem oxydirenden Gemisch etc. nach § 119 gehen wohl immer die blaufärbenden Substanzen verloren, die sich übrigens z. Th. auch schon beim Kochen mit Wasser lösen. Auf letzterem Wege lässt sich z. B. eine derselben aus einigen Flechten (*Cetraria*) etc.), die in ihren Asken und in einem Theile ihrer vegetativen Zellen sie führen, in Gemeinschaft mit Lichenin extrahiren und in diesem Falle hat sie zu der irrigen Ansicht geführt, dass das Lichenin sich mit Jod blau färbe¹⁾.

Durch die Untersuchungen Berg's hat sich beweisen lassen, dass, wenn man die Abkochungen der betreffenden Flechte durch Abkühlen zum Gelatiniren bringt und die zerkleinerte Gallerte mehrfach mit dest. Wasser auszieht, dann alle jodbläuende Substanz in Lösung geht. Durch Alkohol lässt sie sich — allerdings nicht ganz rein und nie frei von Aschensubstanz — aus diesen Auszügen fällen. Nach dem Trocknen bildet sie eine in kaltem Wasser grösstentheils unlösliche Masse, welche durch längeres Kochen mit Wasser nicht, wohl aber bei 2 stündiger Einwirkung verdünnter Salzsäure (2 CC. der Säure von 1,12 auf 50 CC. Wasser) bei Siedetemperatur saccharificirt wird. Die entstehende Glycose ist rechtsdrehend; da die Umwandlung ziemlich glatt vor sich geht, so lässt sich mit ihrer Hülfe die Menge der jodbläuenden Substanz, der man den Namen Flechtenstärke vorläufig geben kann, ermitteln. Letztere löst sich in Ammoniakflüssigkeit von 0,96 % ziemlich leicht und wird durch Alkohol aus dieser Solution wieder gefällt; in verdünnten Alkalilösungen scheint sie schwerlöslich zu sein, durch Diastase und Speichel wird sie nicht saccharificirt.

§ 245. Das Lichenin ist durch seine gallertbildende Eigenschaft charakterisirt, die es bei einer Verdünnung 1:60 noch deutlich zeigt. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, wird es von siedendem Wasser, Schweizer's Reagens, concentrirter Kalilauge (20—30 % Alkali) leicht gelöst. Aus letzterer Lösung wird es durch Alkohol in Form einer Kaliverbindung (bis zu 10 % Alkali) gefällt. In conc. Salzsäure löst es sich ebenfalls, wird

¹⁾ Vergl. Berg „Zur Kenntniss des in *Cetraria islandica* vorkommenden Lichenins und jodbläuenden Stoffes“ Diss. Dorpat 1872. Die Zusammensetzung der Flechtenstärke scheint übrigens nach den Versuchen Berg's besser auf die Formel $C^6H^{10}O^5$ wie auf $C^{12}H^{22}O^{11}$ zu passen; ebenso diejenige des Lichenins.

dabei aber theilweise zersetzt, von verdünnter Salzsäure wird es noch leichter wie Flechtenstärke saccharificirt und in rechtsdrehenden, gährungsfähigen Zucker umgewandelt, so dass auch das Lichenin auf diesem Wege zur quantitativen Bestimmung gelangen kann. Ammoniakflüssigkeit löst schwer, alkoholische Kalilauge (§ 115) verändert beim Erwärmen im Autoclaven wenig. Auch das Lichenin wird durch Diastase und Speichel wenig verändert.

In den meisten Eigenschaften stimmt mit dem Lichenin die Gelose überein, d. h. der gallertbildende Bestandtheil mancher Algen¹⁾. Diese wird durch Schweizer's Reagens nicht gelöst, schwerer durch Säuren saccharificirt und giebt dabei Arabinose (Lactose), welche nicht gährungsfähig ist. Ein in verdünnter Salzsäure lösliches Kohlehydrat²⁾, welches diese gallertbildende Substanz der Algen häufig zu begleiten scheint, unterscheidet sich vom Pararabin (§ 112) durch seine Neigung, mit Säuren Glycose zu bilden.

§ 246. Behandelt man die mit Wasser, Weingeist, sehr verdünnter Natronlauge erschöpften Rückstände von Pflanzentheilen — Thomson³⁾ hat zunächst verholzte angewandt — mit Natronlauge von 1,1 spec. Gew., so geht eine Substanz in Lösung, deren Zusammensetzung Thomson zu $C^6 H^{10} O^5$ ermittelte und welche er Holzgummi nannte. Aus der Natronlösung wird sie (aschenhaltig) durch Säure, am besten unter gleichzeitigem Zusatz von etwas Alkohol gefällt. Getrocknet und dann mit kaltem Wasser in Berührung gebracht, löst sie sich nicht, wohl aber dann beim Kochen mit Wasser. In Natronlösung ist die Substanz linksdrehend, durch bas. Bleiacetat wird sie gefällt, durch Kochen mit verdünnter Säure in Glycose umgewandelt, durch Jod nicht gebläut. Von dem Lichenin unterscheidet sich das Holzgummi dadurch, dass ihm die Fähigkeit zu gelatiniren fehlt, von der Metarabinsäure dadurch, dass es (nach dem Trocknen) durch die 1 promille-Natronlösung nicht in Solution gebracht wird.

Aus einem parenchymatischen Gewebe (Aepfeln) hat Pfeil⁴⁾ in analoger Weise eine dem Holzgummi ähnliche Masse isolirt, deren Analyse aber besser auf die Formel einer Hydrocellulose = $C^{12} H^{22} O^{11}$ passt, aus Moosen isolirte Treffner und aus Algen Greenish einen dem Holzgummi entsprechenden Körper.

Zellstoffe, Lignin und verwandte Körper.

§ 247. Fremy und Terreil¹⁾ nahmen an, dass das Holzgewebe im Wesentlichen aus 3 verschiedenen Substanzen bestehe, welche

¹⁾ Vergl. Morin u. Porumbaru in Compt. rend. T. 90 p. 924 u. p. 1141 (1880).

²⁾ Vergl. Greenish in den Sitz.-Ber. der Dorpater Naturf. Ges. Jg. 1881 p. 39.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. B. 19 p. 146 (1879).

⁴⁾ a. a. O.

⁵⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. T. 7 p. 241 (1868.)