

Xy 103

Biochemische Zeitschrift.

Beiträge
zur chemischen Physiologie und Pathologie.

Herausgegeben von

E. Buchner-Würzburg, P. Ehrlich-Frankfurt a. M., F. Hofmeister-Straßburg i. Els., C. von Noorden-Wien, E. Salkowski-Berlin, N. Zuntz-Berlin

unter Mitwirkung von

M. Ascoli-Catania, L. Asher-Bern, J. Bang-Lund, G. Bertrand-Paris, A. Bickel-Berlin, F. Blumenthal-Berlin, A. Bonanni-Rom, F. Bottazzi-Neapel, G. Bredig-Karlsruhe i. B., A. Durig-Wien, F. Ehrlich-Breslau, G. Embden-Frankfurt a. Main, S. Flexner-New York, S. Fränkel-Wien, E. Freund-Wien, U. Friedemann-Berlin, E. Friedmann-Berlin, O. v. Fürth-Wien, G. Galeotti-Neapel, H. J. Hamburger-Groningen, A. Heffter-Berlin, V. Henri-Paris, W. Heubner-Göttingen, E. Höber-Kiel, M. Jacoby-Berlin, R. Kobert-Rostock, M. Kumagawa-Tokio, F. Landolf-Buenos-Aires, L. Langstein-Berlin, P. A. Levene-New York, L. von Liebermann-Budapest, J. Loeb-New York, W. Loeb-Berlin, A. Loewy-Berlin, A. Magnus-Levy-Berlin, J. A. Mandel-New York, L. Marchlewski-Krakau, P. Mayer-Karlsbad, J. Meisenheimer-Berlin, L. Michaelis-Berlin, J. Morgenroth-Berlin, W. Nernst-Berlin, W. Ostwald-Leipzig, W. Palladin-St. Petersburg, W. Pauli-Wien, R. Pfeiffer-Breslau, E. P. Pick-Wien, J. Pohl-Breslau, Ch. Porcher-Lyon, F. Roehmann-Breslau, P. Rona-Berlin, S. Salaskin-St. Petersburg, N. Sieber-St. Petersburg, M. Siefert-Leipzig, S. P. L. Sørensen-Kopenhagen, K. Spiro-Straßburg, E. H. Starling-London, J. Stoklasa-Prag, A. Stutzer-Königsberg i. Pr., F. Tangl-Budapest, H. v. Tappeler-München, H. Thoms-Berlin, J. Traube-Charlottenburg, A. J. J. Vandevelde-Gent, W. Wlochowski-Prag, A. Wohl-Danzig, J. Wollgemuth-Berlin.

Redigiert von

C. Neuberg-Berlin.

Sonderabdruck aus 40. Band, 5. und 6. Heft.

H. Bierry und J. Giaja:

Untersuchungen über die Mannane, Galaktane und Cellulosen angreifenden Enzyme.



Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1912.



Die

Biochemische Zeitschrift

erscheint in zwanglosen Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen und in Bänden von 32 bis 36 Bogen vereinigt werden sollen. Der Preis eines jeden Bandes beträgt M. 14,—. Die Biochemische Zeitschrift ist durch jede Buchhandlung sowie durch die unterzeichnete Verlagsbuchhandlung zu beziehen.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als 1½ Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. — Mitteilungen polemischen Inhalts werden nur dann zugelassen, wenn sie eine tatsächliche Richtigstellung enthalten und höchstens 2 Druckseiten einnehmen.

Manuskriptsendungen sind an einen der Herausgeber in Berlin, Herrn Prof. Dr. E. Salkowski, NW. 6, Charité, Schumannstr. 20 oder Herrn Prof. Dr. N. Zuntz, NW. 23, Lessingstr. 50 oder an den Redakteur,

Herrn Prof. Dr. C. Neuberg, Berlin-Charlottenburg 2, Grolmanstr. 12, zu richten.

Die Verfasser erhalten 60 Sonderabdrücke ihrer Abhandlungen kostenfrei, weitere gegen Berechnung. Für den 16 seitigen Druckbogen wird ein Honorar von M. 40,— gezahlt.

Verlagsbuchhandlung von Julius Springer

Berlin W. 9, Linkstraße 23/24.

40. Band.	Inhaltsverzeichnis.	5. und 6. Heft.	Seite
Bierry, H.	Die Rolle der Elektrolyte bei der Wirkung einiger tierischen Fermente		357
Bierry, H. und J. Glaja.	Untersuchungen über die Mannane, Galaktane und Cellulosen angreifenden Enzyme		370
Izar, Guido.	Studien über Lipolyse		390
Boysen-Jensen, P.	Über synthetische Vorgänge im pflanzlichen Organismus. I. Die Rohrzuckersynthese		420
Mayer, Paul.	Über Brenztraubensäure-Glucosurie und über das Verhalten der Brenztraubensäure im Tierkörper		441
Mayer, Paul.	Zur Darstellung von Glucoson		455
Harden, Arthur und William J. Young.	Der Mechanismus der alkoholischen Gärung		458
Chick, Frances.	Die vermeintliche Dioxyacetonbildung während der alkoholischen Gärung und die Wirkung von Tierkohle und von Methylphenylhydrazin auf Dioxyaceton		479
Stein, Georg v.	Über die Bildung von Milchsäure bei der antiseptischen Autolyse der Leber		486
Neuberg, Carl und Johannes Kerb.	Über ein Fällungsmittel für Aminosäuren		498
Völtz, W. und W. Dietrich.	Berichtigung		513
	Autorenverzeichnis		514

Untersuchungen über die Mannane, Galaktane und Cellulosen angreifende Enzyme.

Von

H. Bierry und J. Giaja.

(Aus dem physiologischen Institut der Sorbonne, Paris.)

(Eingegangen am 9. Februar 1912.)

Die Polysaccharide sind Verbindungen von n Molekülen Monosen (Hexosen, Pentosen) unter Austritt von $n - 1$ Wassermolekülen. Zu ihnen gehören alle jene Kohlenhydrate, die Schulze je nach ihrer Löslichkeit oder Unlöslichkeit in verdünnten und kochenden Mineralien eingeteilt hat in Hemicellulosen oder Cellulosen, und für welche n eine noch unbestimmte Größe ist.

Die Mannane und Galaktane sind eine Art von Anhydriden der Mannose und Galaktose. Sie können allein oder in wechselnden Verhältnissen mit den Anhydriden anderer Zuckerarten zusammen auftreten, wie die Arabane, Dextrane, Xylane, die Anhydride der Arabinose, der Dextrose, der Xylose. Sie können auch die Stärke und Cellulose sensu proprio, die die Anhydride der d-Glucose sind, begleiten. Diese Derivate sind in der Pflanzenwelt sehr verbreitet, nicht nur als Erhaltungs-, sondern auch als Reservesubstanzen, die in den Samenkörnern, Knollen und Wurzelfasern angehäuft sind. Sie bilden also einen großen Teil der Gewebe, welche die Tiere als Futter verwerten. Und auch für die menschliche Nahrung hat man in Amerika und in Japan Stoffe aus dem Bereich der Algen, Flechten, Pilze, Pectinsubstanzen, die Cellulosen und Hemicellulosen enthalten, herangezogen. Produkte wie Agar, Wakame, das Kombu der Japaner werden nach L. B. Mendels Angaben tonnenweise für die menschliche Ernährung geerntet. Das Nori¹⁾, das Nama-

¹⁾ Das Nori wird aus Algen der Gattung Porphyra hergestellt. Das Konyaku ist eine Speise, die aus den getrockneten und zermahlenden Knöllchen einer Aroidea, dem Conophallus Konyaku (Amorphophallus Rivieri-Durieu) stammt. Das Nama-Konyaku ist eine Art Stärke, die man durch Kochen von Konyaku mit Kalkwasser erhält.

Das Nama-Konyaku geht nach wiederholtem Erkalten in eine leichte und poröse Substanz über, die geschnitten das Kori-Konyaku ergibt.

Katayama, Bull. of the College of Agriculture. Tokyo 6, 4, 433, 1905.

Konyaku, das Kori-Konyaku — japanische Gerichte — bestehen zum größten Teil aus Mannanen und Galaktanen.

Wir werden hier nur auf die Mannane und Galaktane eingehen und gelegentlich auf gewisse Dextrane oder Cellulosen der Dattel- und der Elfenbeinpalm.

Die erste dieser Substanzen wurde von Müntz¹⁾ isoliert und untersucht, der 1882 aus dem Luzernensamen ein Kohlenhydrat gewann, das im Wasser aufquoll und nach Behandlung mit Säuren unter anderen Zuckerarten auch Galaktose lieferte. Er nannte sie Galaktin. 4 Jahre später stellte Steiger aus dem Samen der gelben Lupine eine rechtsdrehende Substanz dar, die in jeder Menge im Wasser, analog dem Dextrin, löslich war, bei der Hydrolyse aber nur Galaktose lieferte; er nannte sie β -Galaktan zum Unterschied von dem Müntzschen Galaktin. Schulze zeigte dann, daß das β -Galaktan, das er Lupeose genannt hatte, unter Einwirkung von verdünnten und heißen Säuren 50% Galaktose und 50% eines Gemisches von Lävulose und eines anderen unbestimmten Zuckers produzierte. Es blieb neueren Forschungen²⁾ vorbehalten nachzuweisen, daß die Lupeose kein Galaktan ist, sondern ein Tetrasaccharid mit denselben Monosen als Hydrolyseprodukte wie die Stachyose. Außer der Lupeose enthält *Lupinus luteus* und *Lupinus angustifolius* eine Hemicellulose, das Paragalactoaraban, das durch kochende Säuren in Galaktose und Arabinose verwandelt wird. *Lupinus hirsutus*³⁾ enthält auch ein Paragalactoaraban. (Schulze nennt α -Galaktane die im Wasser löslichen, Paragalaktane die unlöslichen Galaktane.)

Bei Behandlung der Samen von verschiedenen Palmenbäumen (*Phytelephas macrocarpa* R. und P., *Phoenix dactylifera* L., *Chamaerops humilis* Thunb., *Lodoicea seychellarum* Labill., *Eloeis guinensis* Jacq.) mit verdünnter Schwefelsäure erhielt Reiss⁴⁾ einen rechtsdrehenden, reduzierenden gärungsfähigen Zucker, der mit Phenylhydrazin in der Kälte ein Hydrazon ergibt und durch Bleiacetat gefällt wird. Wegen letzterer Eigenschaft hielt ihn Reiss von der Mannose Fischers und Hirschbergers⁵⁾ verschieden und betrachtete ihn als eine neue Zuckerart: die Seminose. Er fand sie auch in den hydrolytischen Produkten der Samenkörner von *Allium cepa* L., *Asparagus officinalis* L., *Strychnos nux vomica* L., *Coffea arabica* L.

¹⁾ Müntz, Über d. Galaktin. Ann. de chim. et de phys. (5) 26, 121, 1882.

²⁾ E. Schulze, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Juli 1910. S. 2230.

³⁾ E. Schulze und N. Castoro, Zeitschr. f. physiol. Chem. 37, 41, 1902.

⁴⁾ Reiss, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 22, 609, 1889.

⁵⁾ E. Fischer und J. Hirschberger, Über Mannose. I. u. II. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 21, 1805, 1888; 22, 365, 1889; III. und IV. 22, 1155, 1889; 22, 3218, 1889.



Fischer und Hirschberger erkannten die Seminose als identisch mit Mannose.

Seit diesen ersten Untersuchungen haben verschiedene Autoren neben den Mannanen das Vorhandensein von kleinen Mengen Galaktanen in den Samen von Palmen konstatiert: in *Cocos nucifera* L., *Eloeis guinensis* Jacq., *Phoenix dactylifera* L. und *Phoenix macrocarpa* R. und P. (Schulze¹); *Areca catechu* L., *Chamaerops excelsa* Thunb., *Oenocarpus bacaba* Mart., *Astrocaryum vulgare* Mart.; *Erythea edulis* S. Wats und *Sagus Rumphii* Willd., (Liénard²). Jedoch soll es nach Gatin³) entgegen den Behauptungen von Schulze kein Galaktan in den Samenkörnern von *Phytelephas macrocarpa* und *Phoenix dactylifera* geben.

Eine andere Art Cellulose, die bei der Hydrolyse Carubinose ergibt, ist von J. Effront⁴) Carubin benannt worden, die er im Eiweiß des Johannisbrotbaums (*Ceratonia Siliqua*) aufgefunden hat. Nach Marlières⁵) Angaben soll sich das Carubin durch Säuren in Lävulose und Galaktose umwandeln. Die Erforschung des Carubin ist von A. van Ekenstein⁶) wieder aufgenommen worden, der aus seinen Spaltungsprodukten krystallisierte Mannose erhalten hat, und von Bourquelot und Hérissé⁷), die seine fast ausschließlich aus Manno-Galaktanen bestehende Konstitution nachwiesen. Dieselben Verfasser stellten auch die Existenz von Manno-Galaktanen in verschiedenen Leguminosensamen fest: im Klee (*Trifolium repens* L.), im griechischen Heu (*Trigonella Foenum graecum* L.), im Cassienbaum (*Cassia fistula* L.). Auch das Galaktin von Müntz ist ein Mannogalaktan.

Im weiteren Ausbau der Untersuchungen über hornartige Eiweißformen fand Goret⁸) die Gegenwart derselben Stoffe in den Keimen des amerikanischen Bohnenbaums (*Gleditschia Triacanthos* L.), von Minette (*Medicago lupulina* L.), vom Schottenklee (*Lotus corniculatus* L.), vom Honigklee (*Melilotus leucantha* L.), vom Indigo (*Indigofera tinctoria* L.). Die Mannogalaktane treten auch in den Samen der Doldengewächse auf: *Coriandrum sativum*, *Carum Carvi*, *Petroselinum sativum* Hoffm., *Phellandrium aquaticum* oder vermengt mit Arabanen in denjenigen von *Aucuba*

¹) Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, 227, 1889.

²) E. Liénard, Compt. rend. de l'Acad. d. Sc. 135, 593, 1902.

³) C. Gatin, Anat. u. chem. Untersuchungen über die Keimung der Palmenbäume. Diss. Paris 1906.

⁴) J. Effront, Journ. pharm. et de chim. (6) 6, 210, 1897.

⁵) H. Marlière, Die Zelle. 13, 7, 1897.

⁶) Alberda van Ekenstein, Über Carubinose und d-Mannose. Compt. rend. 125, 719, 1897.

⁷) Bourquelot und Hérissé, Journ. pharm. et chim. (6) 10, 153 und 249, 1899.

⁸) Goret, Chem. u. physiol. Untersuchungen über hornartige Eiweißstoffe. Diss. (pharm.) 1901.

japonica L.¹⁾. Auch begegnet man ihnen im Eiweiß der Brechnuß (*Strychnos nux vomica* L.) oder der St. Ignatiusbohne (*Strychnos Ignatii* Bergius²⁾).

Wenn die Albumine gewisser Samenkörner aus Manno-Galaktanen bestehen, so enthalten andere Eiweißarten eine dieser Cellulosearten unter Ausschluß der anderen. So finden wir im Eiweiß der Dattelpalme (*Phoenix dactylifera*) oder der Elfenbeinpalme Mannane, aber keine Galaktane. In dem Samen des Spargels, gewisser Lilienarten oder Orchideen begegnen wir bald Mannanen, bald Galaktanen getrennt.

Die Mannane treten aber nicht ausschließlich in Samen als Reservekohlenhydrate auf, sie beteiligen sich auch beim Aufbau des holzigen Gewebes der Gymnospermen (G. Bertrand)³⁾ und von Salep, einem getrockneten Knollen gewisser Orchideenarten (Gaus und Tollens), die man im Orient zur Bereitung eines heißen Getränkes benutzt.

Die Hemicellulose von *Ruscus aculeatus*⁴⁾ ist ein Mannan und ein Araban; die von *Pinus cembra* ein Paragalacto-xylo-araban.

Auch die Galaktane sind sehr verbreitet: Lippmann hat ein γ -Galaktan aus der Zuckerrübenwurzel extrahiert. Nach Müntz ergeben zahlreiche Gummiarten (Kohlenhydrate, die bei Berührung mit Wasser aufquellen und klebrige Lösungen bilden) Galaktose. Galaktan enthaltende Bäume gehören zu den Leguminosen: Gattung *Acacia* und *Astragalus*, zu den Rosaceen (Kirschbaum, Pflaumenbaum, Aprikosenbaum, Pfirsichbaum); zu den Malvaceen (Käsebaum) und selbst zu den Rutaceen (*Feronia Elephantum*-Corre). Die schleimigen Säfte von Carrageen, des Hanfs, des Eibisch weisen auch Galaktane auf.

Die Pectine, den Gummi- und Schleimstoffen verwandt, liefern bei Einwirkung von Säuren Galaktose: Pectin der Quitte⁵⁾, der Stachelbeere usw.

Das von Meyer⁶⁾ in der Wurzel von *Silene vulgaris*, Garoke (Caryophyleen) entdeckte Lactosin, ein krystallinisches Gebilde von der Formel $C_{36}H_{62}O_{31} + H_2O$ ergibt bei der Hydratation Galaktose und Glucose.

Zahlreiche Flechtenarten⁷⁾: *Cladonia rangiferina* (Renntierflechten), *Stereaulon pascale*, *Usuea barbata*, *Cornicularia aculeata*, enthalten d-Mannose und Galaktose. Die Algen (Agar-Agar,

¹⁾ Champenois, Étude des hydrates de carbone de réserve de quelques graines d'Ombellifères et de Cornées. Diss. (pharm.) Paris 1902.

²⁾ Bourquelot und Laurent, Journ. pharm. et chim. (6) 12, 313, 1900.

³⁾ G. Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. d. Sc. 127, 1025, 1899.

⁴⁾ N. Castoro, Zeitschr. f. Phys. u. Chem. 49, 96, 1906.

⁵⁾ Javillier, Journ. pharm. et chim. (6) 9, 513, 1899.

⁶⁾ A. Meyer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 17, 685, 1884.

⁷⁾ Ulander und B. Tollens, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1906, S. 401.

Gattung *Porphyra* usw.), die Pilze (*Bulgaria inquinans* usw.) können Galaktose einschließen.

Die von so verschiedenen Pflanzen herrührenden Mannane können, wie sich leicht voraussetzen läßt, nicht identisch sein. Sie unterscheiden sich voneinander durch ihre Löslichkeit im Wasser, ihr Verhalten der Hydrolyse gegenüber. Ihr Endstadium Hexose:Mannose ist das gleiche für alle, das durch eine Serie von Wasseraufnahmen von unbekannter Reihenfolge herbeigeführt wird.

Ebenso stellen die Galaktane mit dem für alle gemeinsamen Endprodukt Galaktose eine unendliche Mannigfaltigkeit dar.

Wir werden sehen, daß unter diesen Polysacchariden gewisse, und gerade die der Einwirkung von verdünnten und erhitzten Säuren gegenüber beständigsten, durch verschiedene Cytasen umgeformt werden, während andere dagegen, durch Säuren viel leichter spaltbare, diesen selben Cytasen Widerstand bieten.

I. Pflanzliche Fermente der Mannane und Galaktane.

Brown u. Morris¹⁾ haben dargetan, daß ein bei Kälte hergestelltes Extrakt von Gerstenmalz Cellulose auflöst. Dieser selbe Extrakt, aus dem man mittelst Alkohol das wirksame Agens entfernen kann, greift die Zellulosen aller Endospermen der Gräser, diejenigen der Kartoffel, der Mohrrübe, der Rübe, der Artischocke an, verliert aber diese Eigenschaft durch Erhitzen. Brown und Morris beweisen hierdurch die Gegenwart einer Zellulose im Malz, das sie „cytohydrolytisches Ferment“ benennen. Es ist die erste bekannte Cytase. Sie ist den Cellulosen der Dattel-, Kaffee-, Knoblauch- und Spargelsamen gegenüber wirkungslos.

Bei der Dattelpalme *Phoenix dactylifera* oder bei *Livistonia* wird das Horneiweiß, zum größten Teil aus Mannanen bestehend, im Augenblick der Keimung verflüssigt. Grüss²⁾ hatte schon die Existenz einer saccharifizierenden Cytase dieses Eiweißes a priori postuliert, ohne sie jedoch rein darstellen zu können. J. Effront³⁾ gelang es, aus dem keimenden Samen des Johannisbrotbaumes (*Caroubier*) ein das Carubin verflüssigendes und verzuckerndes Ferment zu extrahieren, das er Carubinase nannte. Nachdem Bourquelot und Hérissé⁴⁾ erkannt hatten, daß das Carubin bei der Hydrolyse keinen neuen Zucker, sondern

¹⁾ Brown und Morris, Journ. chem. Society 57, 507, 1890.

²⁾ Grüss, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 12, 60, 1882; Jahrb. f. wiss. Botan. 26, 379, 1894.

³⁾ J. Effront, Über ein neues hydrolytisches Enzym, die Carubinase. Compt. rend. de l'Acad. d. Sc. 125, 116, 1897.

⁴⁾ Bourquelot und Hérissé, Journ. pharm. et chim. (6) 11, 104 u. 357, 1900.

Mannose liefert, wie van Ekenstein gezeigt hatte, führten sie auf analytischem Wege eine ganz genaue Bestimmung über die Zusammensetzung dieses Stoffes durch. In demselben Samenkorn wiesen sie ein Celluloseferment nach, das auf Kosten des Carubin (Manno-galactan) Mannose und Galaktose ergibt und von ihnen den Namen Seminase erhielt. Dieses Enzym¹⁾ beschränkt sich in seiner Einwirkung nicht auf die Manno-galactane der Leguminosen: *Medicago sativa* L., *Trifolium repens* L., *Trigonella foenum-græcum* L., *Robinia pseudo-acacia* L., *Ceratonia siliqua* L., es übt sie auch auf die Mannane des Salep, der Orchideen aus: *Orchis militaris*, *Orchis montana* Schm., *Orchis bifolia* L., *purpurea* Huds., *batifolia* L., greift jedoch nicht die Mannane einer Palme *Phoenix canariensis* Hort²⁾ an.

Die Seminase tritt neben vielen Samenkörnern auch im *Aspergillus niger* und *Aspergillus fuscus* auf.

II. Mannanen- und Galaktanenverdauung bewirkende Fermente.

Ogleich es von weitgehender Bedeutung wäre zu wissen, ob die Mannane und Galaktane durch die menschlichen und tierischen Verdauungssäfte umgeformt zu werden vermögen, sind wenig Physiologen an dieses Problem herangetreten. Alle Autoren stimmen aber in der Erkenntnis überein, daß die Verdauungsfermente der höheren Tiere keine Spaltungskraft auf die Mannane und Galaktane ausüben.

Sawamura³⁾ hatte behauptet, daß die Darmverdauung des Schweines und des Pferdes und der Pankreasauszug des Schweines die Verdauung der Mannane des Konyaku bis zum Mannosestadium bewirkt. Im Widerspruch dazu gelang es Frau Gatin-Gruzevska und Herrn Gatin⁴⁾ aber nicht, die Mannane des Johannisbrotbaumes und des Salep durch die löslichen, aus den Därmen und dem Pankreas des Rindes, des Schweines und des Huhnes gewonnenen Fermente zu hydrolysieren. Die Enzyme des Darmes und Pankreas des Schweines versagen auch bei den Mannanen des Konyaku (Vama-Konyaku und Kori-Konyaku). Wir⁵⁾ haben gleichfalls negative Resultate bei Benützung der Mannane und Galaktane des Luzernesamens beim Kaninchen und beim Hunde erzielt. In demselben Sinne hat Saiki⁶⁾ gezeigt, daß eine große Menge in Japan gebräuchlicher und Mannane enthaltender Speisen gegen die Wirkung des Speichels und der Pankreas- und Darmsäfte beständig sind. Das Paragalaktoaraban von *Lupinus hirsutus*, eine der durch Säuren leichtest spaltbaren Hemi-

¹⁾ Hérissey, Über die Verdauung der Mannane und Galaktane durch die Seminase. Diss. Paris, 1903.

²⁾ Bourquelot und Hérissey, Journ. pharm. et chim. (6) 10, 193, 1901.

³⁾ Sawamura, Bull. of the Coll. of Agric., Tokyo, 5, 2, 155, 1902.

⁴⁾ Frau und Herr Gatin, Compt. rend. Soc. Biol., Mai 1905; Bull. Soc. pharmac., August 1907.

⁵⁾ Bierry und Giaja, Compt. rend. Soc. Biol., Juni 1906.

⁶⁾ Saiki, Journ. of Biol. Chem. 2, 251; Oktober 1906.

cellulosen, widersteht der Diastase, der Takadiastase, dem Ptyalin und dem Pankreatin. Man kann zwar in dem der Verdauung unterworfenen Stoff ein Löslichwerden beobachten, jedoch in den Flüssigkeiten keine Spur reduzierenden Zuckers entdecken (E. Schulze und V. Castoro, l. c.).

Diese Frage, die in bezug auf die höheren Tiere erledigt zu sein scheint, ist für die niederen von Biedermann und Moritz¹⁾ wieder aufgeworfen worden. Die beiden Forscher haben die Behauptung aufgestellt, daß der Verdauungssaft von *Helix fomatia* die Cellulosen und Hemicellulosen spaltet.

Biedermann und Moritz beobachteten mikroskopisch an Schnitten von Pflanzen, die man in den Verdauungssaft von *Helix* getaucht hatte, die Auflösung der Zellmembranen. So haben sie mit Hilfe des Mikroskops die mehr oder weniger vollkommene Verflüssigung von Zuckerrüben- und Radieschenwurzeln, Spargelstengeln, Salatblättern, Kartoffelknollen, von Eiweiß der Dattel, der Lupine, des Roggens, des Kaffees durch den Saft von *Helix* festgestellt. Gleichfalls haben sie bemerkt, daß der Verdauungssaft von *Astacus* auch das Eiweiß der Dattelpalme aufzulösen imstande ist.

Aus ihren Versuchen haben die genannten Autoren die Schlußfolgerung gezogen, daß die Invertebraten eine Cytase produzieren, die die verschiedenen Cellulosen und Hemicellulosen hydrolysiert.

Unserer Meinung nach kann die Existenz einer Cytase nur dann als absolut sicher hingestellt werden, wenn man bei Gegenwart von Antiseptica verschiedene Verdauungssäfte auf chemisch genau studierte Substanzen einwirken läßt, und wenn die Spaltungsprodukte in genügender Menge vorhanden sind, um eindeutig spezifiziert zu werden. Nun haben aber die genannten Forscher in den sehr seltenen Fällen, wo sie die Spaltungsprodukte zu identifizieren versuchten, dies in sehr unvollkommener Weise getan; so haben sie z. B. konstatiert, daß die Zuckerrübenwurzel Glucose und Pentosen liefert, daß Dattelleiweiß einen Zucker liefert, der in der Kälte sich mit Phenylhydrazin verbindet, und den sie auf dieses einzige Charakteristikum hin als Mannose angesprochen haben. Die Arbeit von Biedermann und Moritz in histologischer Hinsicht gestattet nicht die Schlüsse, die diese Verfasser daraus gezogen haben.

Wenn auch die Frage bezüglich der Verdauung von Mannanen schon in den ersten Umrissen vorlag, war sie noch ein gänzlich

¹⁾ Biedermann und Moritz, Arch. f. d. ges. Physiol. 83, 1898.

unerforschtes Gebiet, was die Galaktane anbetrifft. Die Bildung von Glucose auf Kosten verschiedener Substanzen, namentlich der Runkelrübenwurzel, besagt noch nicht, daß diese Hexose von der Umbildung der darin enthaltenen Dextrane oder der Cellulosen herrührt.

In bezug auf die Verdauung der Baumwollcellulose liegen sehr eigenartige Beobachtungen von G. Seillière vor. Letzterer hat gezeigt, daß diese Celluloseart, die im normalen Zustand durch den Saft von *Helix* nicht gespalten wird, nach Behandlung mit Schweitzers Flüssigkeit, mit Ätzalkalien oder mit Zinkchlorid in konzentrierter Lösung der Spaltung unterliegt¹⁾.

Wir haben die natürlichen Cellulosen (Dextran der Dattel, Cellulose von Corrozo), die die Mannane begleiten und gleich ihnen am Aufbau des Eiweißes der Dattel oder von *Phytelephas* beteiligt sind, benutzt. Gatin²⁾ hat bei Wiederaufnahme dieser Untersuchungen zeigen können, daß in dem im Wasser und Alkohol unlöslichen Teil dieser Eiweißstoffe sechsatomige Cellulosen bestehen, die unter dem Einfluß von erhitzten und ziemlich stark konzentrierten Mineralien (HCl, 15⁰/₀ig) Dextrose, aber keine Galaktose liefern. Unsere Versuche bestätigen die Resultate von Gatin, denn diese gegen Säuren so beständigen Cellulosen können durch den Verdauungssaft von *Helix* gespalten und in d-Glucose übergeführt werden. Niemals haben wir die Gegenwart von Galaktose beobachtet.

Von Mollusken und Krustaceen haben wir die Fermente untersucht, die Mannogalaktane oder Mannane, die auf ihre chemische Beschaffenheit hin gründlich erforscht und die Vertreter der jetzt bekannten Hauptarten sind, verdauen: 1. Galaktin (Mannogalaktan des Luzernesamens); 2. Mannogalaktan des Samens des griechischen Heus; 3. Mannane von *Phytelephas macrocarpa* (Corrozo); 4. Mannane von *Phoenix dactylifera* (Dattelpalme); Galaktan von Agar-Agar.

Die Mannane von Corrozo und der Dattel sind Typen der unlöslichen, die Mannogalaktane der Luzerne und des griechischen Heus dagegen der im Wasser löslichen Art.

¹⁾ G. Seillière, Compt. rend. Soc. Biol. 28. Juli 1906; 23. Nov. 1907; 22. Jan. 1910.

²⁾ C. Gatin, l. c.

Der erste Teil dieser Arbeit über die Verdauungskraft des Saftes von *Helix* auf Galaktin ist im Juni 1906, l. c., ein anderer Teil im Februar 1909¹⁾ veröffentlicht worden.

1. Galaktin.

Das Galaktin von Müntz ist ein Mannogalaktan; bei der Hydrolyse ergibt es gleiche Mengen Mannose und Galaktose. Seine Drehungskraft ist $[\alpha]_D = +84^{\circ}5$ (Müntz); $[\alpha]_D = +84^{\circ}26$ (Bourquelot und Hérissé)²⁾.

Das Galaktin wurde nach dem Verfahren von Müntz dargestellt.

Zu diesem Zweck wird 1 kg gemahlener Luzernesamen 4 Tage in 4 l einer neutralen 4⁰/₀igen Bleiacetatlösung zur Verdauung angesetzt und das Verdauungsgemisch mehrere Male am Tage geschüttelt. Die Flüssigkeit wird dann dekantiert und der Rückstand in einem weitmäschigen Tuch ausgedrückt. Die gewonnenen Lösungen werden filtriert und mit Oxalsäure (2 g Säure auf 1000 ccm Filtrat) behandelt. Nach 24stündigem Stehenlassen filtriert man das Bleioxalat ab und fügt dem klaren Filtrat 90⁰/₀igen Alkohol im Verhältnis 1:2 zu. Es bildet sich ein weißes und flockiges Präcipitat des Galaktins, das man 24 Stunden sich setzen läßt. Das Galaktin wird darauf über einem Filter gesammelt und mit 90⁰/₀igem Alkohol gewaschen; man löst es dann in Alkohol von 95⁰/₀ auf und bringt das Gemisch 20 Minuten lang in einen Rückflußkühler zum Kochen. Das über einem Filter aufgefangene Galaktin wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Residuum ist 3⁰/₀ig.

Das Galaktin liefert ein weißes Pulver, das im Wasser aufquillt und sich zu Klümpchen formt. Um eine Lösung zu erhalten, muß man das Galaktin in einer kleinen Wassermenge aufschwemmen, vorsichtig erhitzen, indem man dabei nach und nach immer wieder Wasser zugießt. Die vollständige Auflösung von schwacher Konzentration wird durch Erhitzen eine halbe Stunde lang im Autoklav bei 110⁰ herbeigeführt. Man erhält auf diese Weise opaleszierende Lösungen, die sich durch Hinzufügung einiger Sodatropfen klären.

Dieses 4 Stunden lang bei 100⁰ getrocknete Galaktin zeigte eine Drehungskraft $[\alpha]_D = +84^{\circ}$. Andererseits wurden 2 g dieses Galaktinanhydrids im Autoklav bei 110⁰ mit verdünnter Schwefelsäure mit allen nötigen Vorsichtsmaßregeln behandelt. Die neutralisierte Flüssigkeit zeigte eine Reduktionskraft (Methode

¹⁾ Bierry und J. Giaja, Compt. rend. de l'Acad. d. Sc. 22. Febr. 1909.

²⁾ Bourquelot und Hérissé, Die Reservekohlenhydrate der Samen aus Luzerne und griechischem Heu. Journ. pharm. et chim. (6) 11, 589, 1900.

G. Bertrand) entsprechend 1,925 g Glucose. Die Mannose wird dann in Form eines Hydrazons, die Galaktose als Schleimsäure nach den Vorschriften von Tollens bestimmt. Es wurden 0,935 g Galaktose erhalten.

Dieses Galaktin konnte, da es absolute Reinheit verbürgte, verwendet werden.

1. Wirkung des Magen-Darmsaftes von *Helix pomatia* L.

Das Galaktin wird durch den Saft von *Helix* in Mannose und Galaktose gespalten. Bei 15° setzt die Hydrolyse ein, bei 38° im Brutschrank ist ihre Wirkung bedeutend energischer.

2. Versuch.

Das Galaktin wurde 15 Minuten lang auf 110° gehalten, seine vollständige Auflösung fand aber unter diesen Bedingungen nicht statt:

1. { Galaktin 2 g Saft von <i>Helix</i> 2 ccm Wasser 100 „	2. { Galaktin 2 g Gekochter Saft 2 ccm Wasser 100 „
3. { Saft 2 ccm Wasser 100 „	

Die Lösung wird unter Zusatz von Thymol und Toluol 3 Tage lang bei 38° stehen gelassen. Die Flaschen 2 und 3 enthalten keine reduzierenden Zucker. Der Flasche 1, in der das Galaktin fast ganz verflüssigt ist, fügt man 3 Volumen 95%igen Alkohol hinzu, um die Albuminoide und das nicht verdaute Galaktin zu entfernen. Darauf läßt man 24 Stunden stehen und filtriert. Das Filtrat wird bis zum Sirupzustande im Vakuum konzentriert, der Sirup wird von lauwarmem Wasser wieder aufgenommen. Die so erhaltene Flüssigkeit enthält noch kleine Mengen Mannogalaktane, die die Bestimmung der Mannose als Hydrazon erschweren und eine Fehlerquelle für die Berechnung der Galaktose nach Ausfall der Schleimsäuremenge bilden würden, deshalb entledigt man sich ihrer mittels einiger Tropfen Quecksilbernitrat. Man neutralisiert durch Soda¹⁾, entfernt den Quecksilberüberschuß durch schweflige Säure, die man weiterhin durch Kochen oder durch CuSO₄ verdrängt. Man bestimmt den gebildeten Zucker und findet, daß die 2 g Galaktin 0,29 g reduzierenden Zucker, als Glucose berechnet, ergeben haben. Die restierende Flüssigkeit wird in 2 Portionen geteilt: der einen fügt man essigsaures Phenylhydrazin, der anderen nach den Angaben von Tollens eine ausreichende Menge HNO₃ (*d* = 1,2) hinzu. Die Analyse ergibt 0,09 g Mannose, als Mannosehydrazon bestimmt, und 0,19 g Galaktose, nach der Schleim-

¹⁾ Über den Gebrauch des Quecksilbernitrats zur Klärung von zuckerhaltigen Flüssigkeiten siehe: Bierry, Untersuchungen über Kohlenhydratverdauung fördernde Diastasen, S. 57.

säuremenge abgeschätzt. Da Galaktin durch Hydrolyse in Mannose und Galaktose gespalten wird, so kann man bei bekanntem Gewicht der Mannose die Reduzierkraft dieses Zuckers aus Tabellen entnehmen, sie von der gesamten abziehen und nach denselben Tabellen die Galaktose berechnen.

3. Versuch.

Dieselben Mengen Verdauungssaft, dieselben Dosen Galaktin werden angesetzt, doch bleiben die Gemische diesmal 8 Tage lang bei 38° stehen. Auf Kosten von 2 g Galaktin haben sich gebildet:

1,04 g reduzierender Zucker (als Glucose berechnet), davon sind 0,52 g Mannose und 0,49 g Galaktose.

4. Versuch.

Man ordnet die Flaschen in folgender Weise an:

1.	Galaktin 2,50 g	2.	Galaktin 2,50 g
	Saft von Helix 5 ccm		Gekochter Saft 5 ccm
	Wasser 80 „		Wasser 80 „
		3.	Saft 5 ccm
			Wasser 80 „

Die Lösung bleibt, mit Toluol und Thymol versetzt, 5 Tage bei 38° stehen. In Flasche 1 finden sich (als Glucose bestimmt) 0,89 g reduzierender Zucker, wovon 0,40 g Mannose und 0,43 g Galaktose.

In anderen Versuchen ist Fluornatrium als Antisepticum verwendet worden. Die Verdauung ging dann weniger rapid vor sich, führte jedoch immer zur Bildung von Mannose und Galaktose.

2. Wirkung des Verdauungssaftes von *Astacus fluviatilis* Rond.

Die Hydrolyse des Galaktins durch den Saft von *Astacus* ist ganz besonders interessant. Erst greift er das Manno-galaktan der Luzerne sehr langsam an, und bei den von uns gewählten Bedingungen war es möglich, die Bildung von Galaktose vor derjenigen von Mannose zu beobachten. Ja, in einer gewissen Zahl von Fällen fand nur Reduktion von Galaktose statt. Diese Tatsache kann als Beweis angesehen werden, daß das Galaktin keine bestimmte Verbindung, sondern ein Gemisch von fast gleichen Teilen Mannanen und Galaktanen ist. Diese beiden Substanzen verhalten sich fast identisch den fällenden Reagenzien gegenüber. Zum ersten Male begegnen wir einer derartigen enzymatischen Hydrolyse.

Die verschiedenen Mannane selbst unterliegen in verschiedenem Grade der Wirkung des die Fermente erzeugenden

Saftes: das Mannan aus dem Luzernesamen wird schwach oder nicht im Verhältnis zur Menge des vorhandenen Astacus-saftes angegriffen, während das Mannan aus Corrozo leicht durch denselben Saft hydrolysiert wird.

Hier ist z. B. einer unserer Versuche, die wir mit Mannan aus Corrozo und zum Vergleich damit mit Mannan aus Luzernesamen (Galaktin) angestellt haben:

1. Versuch.

10 ccm mittels einer Sonde erhaltener Magen-Darmsaft von *Astacus fluviatilis* Rond werden auf 20 ccm mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Folgende Proben werden angesetzt:

1.	Galaktin 2 g	2.	Galaktin 2 g
	Verdauungssaft 4 ccm		Gekochter Saft 4 ccm
	Destilliertes Wasser . 100 „		Destilliertes Wasser . 100 „

3.	Saft 2 ccm
	Destilliertes Wasser . 50 „

1.	Corrozomannan 2 g	2.	Corrozomannan 2 g
	Verdauungssaft 4 ccm		Gekochter Saft 4 ccm
	Destilliertes Wasser . 100 „		Destilliertes Wasser . 100 „

3.	Saft 2 ccm
	Destilliertes Wasser . 50 „

Antiseptica: Toluol und Thymol. Nach 5 Tagen bei 38° enthält Flasche 1 0,20 g reduzierenden Zucker (als Glucose bestimmt), wovon 0,16 g auf Mannose, als Mannosehydrazon bestimmt, entfallen; Flasche 2 und 3 reduzieren die Fehlingsche Lösung nicht. Bei einer 5 ccm-Probe aus Flasche 1 werden nur Spuren reduzierenden Zuckers festgestellt. Daß die Mannogalaktane aus Flasche 1 nicht umgeformt worden sind, geht daraus hervor, daß sie durch Zusatz von Kupferkaliumlösung gefällt werden.

Nach 10tägigem Verweilen entnimmt man der Flasche 1 wieder 5 ccm; auch in dieser Probe bemerkt man keine wesentliche Vermehrung des reduzierenden Zuckers. Man versetzt dann jede der Flaschen 1, 2 und 3 mit 6 ccm frisch entnommenen Pankreassaftes. Hierauf läßt man sie wieder 10 Tage bei 38° stehen. Die Flaschen werden hiernach nach dem schon angegebenen Verfahren geklärt, erst unter Zusatz von Alkohol, dann von Quecksilbernitrat. Die klare resultierende Flüssigkeit weist ein Reduziervermögen entsprechend 0,15 g Glucose auf.

Diese konzentrierte Flüssigkeit, der man später essigsäures Phenylhydrazin hinzufügt, ergibt sogar nach 24stündigem Kontakt kein Hydrazon, jedoch ein Osazon, nachdem sie 1½ Stunden lang auf 100° erhitzt wird. Bei mikroskopischer Prüfung bietet es das charakteristische Bild des Galaktosazons dar. Über einem Filter aufgefangen, mit Wasser gewaschen, dann gereinigt (mit verdünntem Aceton, Methylalkohol), schmilzt es

(scharfer Schmelzpunkt auf Maquenne Block) bei 212 bis 214°. Das aus reiner Galaktose gewonnene Galaktosazon hat denselben Schmelzpunkt.

3. Versuch.

Hier wurden 2 g in 100 ccm destilliertem Wasser aufgelöstes Galaktin mit 12 ccm Verdauungssaft von *Astacus* in Berührung gebracht. Nach 3 Tagen bei 38° enthält das Gemisch 0,115 g reduzierenden Zucker (als Glucose ausgedrückt). Mannose kann man darin nicht nachweisen, die Galaktose ist durch Bildung von Schleimsäure ausgezeichnet.

2. Mannogalaktan aus griechischem Heu.

Dieses Mannogalaktan steht zu demjenigen aus Luzerne-samen in sehr naher Beziehung. Es unterscheidet sich jedoch darin von ihm, daß es, anstatt gleiche Mengen Mannose und Galaktose bei der Hydrolyse wie das Galaktin zu geben, mehr Mannose als Galaktose liefert. Es enthält folglich mehr Mannane als Galaktane.

Es wurde auf dieselbe Weise wie das Galaktin dargestellt und gereinigt. Die zerriebenen Samen des griechischen Heus wurden in verdünntem Bleiacetat nicht nur 4 Tage, sondern 15 Tage lang der Digestion überlassen. Die Ausbeute war hier 11%, gegenüber 3% beim Galaktin.

Das Mannogalaktan des griechischen Heus wird erhalten als weißes Pulver mit dem gleichen Verhalten zu Wasser wie Galaktin. Nach 4stündiger Trocknung bei 100° hatte es ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +93,3^\circ$ (bei $+15^\circ$ und 0,50 g Konzentration).

1. Wirkung von *Helix pomatia*.

Der Saft von *Helix* formt das Mannogalaktan des griechischen Heus wie das Galaktin in Mannose und Galaktose um.

1. Versuch.

1.	{	Mannogalaktan 2 g	2.	{	Mannogalaktan 2 g
		Saft von <i>Helix</i> 2 ccm			Gekochter Saft 2 ccm
		Wasser 100 „			Wasser 100 „
		3.		{	Saft 2 ccm
				{	Wasser 100 „

Nach 3tägigem Kontakt bei 38° mit Toluol und Thymol werden die Flüssigkeiten erst mit Alkohol, dann mit Quecksilbernitrat geklärt. In Flasche 2 und 3: kein reduzierender Zucker, in Flasche 1: 0,30 g (als Glucose bestimmt), wovon 0,06 g auf Mannose, 0,23 g auf Galaktose entfallen.

2. Versuch.

Saft und Mannogalaktane im selben Verhältnis gemischt, aber die Versuchsdauer auf 8 Tage verlängert. Danach finden sich 1,12 g reduzierender Zucker = 0,50 g Galaktose und 0,54 g Mannose.

2. Wirkung des Verdauungssaftes von *Astacus fluviatilis*.

Es geht alles in derselben Weise wie beim Galaktin vor sich. Je nach der Menge des vorhandenen Saftes beobachtet man Mannosebildung, resp. auch keine, während Galaktose immer zu ermitteln ist.

Versuch.

Mannogalaktan	2 g
Wasser	100 ccm
Verdauungssaft (von 40 Krebsen stammend)	18 „

Man läßt die Lösung, mit Antiseptica versetzt, 3 Tage bei 38° stehen. Die geklärte Flüssigkeit enthält 0,50 g reduzierenden Zucker (als Glucose) = 0,11 g Mannose und 0,38 g Galaktose.

3. Wirkung des Verdauungssaftes von *Maja squinado* Latr. und von *Homarus vulgaris* M.-Edw.

Der Verdauungssaft dieser beiden Crustaceen, der, wie wir später sehen werden, das Mannan von Corrozo spaltet, ist dem Mannogalaktan des griechischen Heus gegenüber wirkungslos.

3. Mannan von *Phytelephas macrocarpa* (Corrozo).

Auf Grund der Forschungen von Reiß, Fischer und Hirschberger wissen wir jetzt, daß das Eiweiß des Samenkorns von *Phytelephas macrocarpa* R. und P. zum größten Teil aus Mannanen besteht. C. Gatin hat bewiesen, daß der unlösliche Teil dieses Eiweißes von Mannanen gebildet wird, die durch 5%ige HCl vollständig gelöst werden. Diese Mannane liefern bis 80% ihres Gewichts an Mannose. Außer den Mannanen enthält dieser unlösliche Bestand des Eiweißes noch etwas Cellulose, aber keine Galaktane.

Das Corrozopulver wurde mit kochendem Wasser so lange extrahiert, bis jede Spur löslichen Eiweißes daraus entfernt war. Der im Brutschrank getrocknete Rückstand ist ein weißes, sogar bei 110° im Wasser unlösliches Pulver, das, wie

spezifisches Glucosazon gebildet, das nach Reinigung bei 230 bis 232° schmolz.

3. Versuch.

2,50 g Corrozo werden mit 5 ccm Saft von *Helix* und 80 ccm Wasser in Berührung gebracht, 5 Tage lang bei 38° unter Zusatz von Thymol und Toluol stehen gelassen. 0,74 g reduzierender Zucker (in Form von Mannose) wurden gebildet, davon sind 0,52 g Mannose als Mannosehydrazon bestimmt.

2. Wirkung von *Astacussaft*.

Er greift das Luzernemannan nicht an, wenigstens nicht unter gewissen Bedingungen, die aber seine Wirkung auf das Corrozomannan durchaus nicht hemmend beeinflussen.

1. { Wasser 100 ccm Corrozo 2 g Saft 6 ccm	2. { Wasser 100 ccm Corrozo 2 g Gekochter Saft 6 ccm
3. { Saft 6 ccm Wasser 100 „	

Bei Gegenwart von Thymol und Toluol läßt man die Lösungen 3 Tage bei 38° stehen. In 1 findet man 0,32 g reduzierenden Zucker als Mannose bestimmt; 0,27 g davon sind Mannose, der Rest Dextrose, wie man sich durch das Osazon vergewissern konnte, das mit den zur Fällung des Mannosehydrazon benützten Mutterlaugen entstand.

3. Wirkung der Verdauungssäfte von *Maja squinado* und *Homarus vulgaris*.

Dem Mannan des griechischen Heus gegenüber inaktiv, greifen diese Säfte das Mannan aus Corrozo an:

1. { Corrozo 1 g Wasser 20 ccm Saft (<i>Maja</i>) 10 „	2. { Corrozo 2 g Wasser 20 ccm Saft (<i>Homarus</i>) 20 „
--	---

Der Saft von *Maja* ist neutral, derjenige des Hummers dagegen reagiert sauer.

Unter Zusatz von Antiseptica läßt man die Gemische im Brutschrank bei 38° stehen. Die Probenahmen ergaben

nach 5 Tagen in Flasche 1 . . .	0,53 g Mannose
„ 7 „ „ „ 2 . . .	0,73 g „

4. Mannan der Dattel.

Die pulverisierten Samen von *Phoenix dactylifera* werden erst mit kochendem Wasser, dann mit Alkohol extrahiert.

Das so dargestellte Dattelleiweiß, das mehrere Male mit 5⁰/₀iger HCl behandelt worden ist, bildet einen Rückstand, der unter Einwirkung von 15⁰/₀iger HCl in Dextrose umgeformt wird. Der Anteil, der der Spaltung den größten Widerstand bietet, liefert zuerst nur Glucose, er muß also aus Mannanen bestehen, die mit einer kleinen Quantität Dextranen vermischt sind, denn die Mannane werden durch verdünnte und erhitzte Mineralien vollständig gespalten, die Dextrane sind dagegen bedeutend resistenter (C. Gatin).

Wirkung des Saftes von Helix.

Dieser Saft greift die Kohlenhydrate des Dattelleiweißes sehr energisch an.

2. Versuch.

1.	{ Dattelleiweiß 2 g	2.	{ Dattelleiweiß 2 g
	{ Saft von Helix 4 ccm		{ Gekochter Saft 4 ccm
	{ Wasser 50 „		{ Wasser 50 „

Mit Toluol und Thymol versetzt, läßt man die Gemische 6 Tage lang bei 38⁰ digerieren. Nach Ablauf dieser Zeit weist der Inhalt von Flasche 1 einen Gehalt von 1,45 g reduzierenden Zuckers auf (in Form von Dextrose bestimmt), wovon 1,30 g auf Mannose als Mannosehydrazon ermittelt, der Rest auf Dextrose entfällt. Beweis für die Richtigkeit der Bestimmung war, daß wir unter den schon angegebenen Bedingungen Glucosazon erhielten.

4. Versuch.

2 g Dattelleiweiß wurden mit 100 ccm Wasser und 2 ccm Saft bei 38⁰ 3 Tage in Berührung gebracht. Ermittelter reduzierender Zucker (als Glucose berechnet), 0,86 g, davon 0,67 g Mannose, der Rest Glucose.

5. Agar-Agar.

In Berührung mit den Verdauungssäften von Helix, Astacus, Aplysia punctata, Carcinus moenas, Homarus vulgaris, hat Agar-Agar in Geléeform niemals, auch nach wochenlangem Kontakt, reduzierenden Zucker entwickelt.

Vergleichende Wirkung des Helixsaftes auf die verschiedenen Mannane und Galaktane.

5 ccm desselben Magen-Darmsaftes von Helix pomatia wurden bei 38⁰ 5 Tage lang comparationis causa in ihrer Wir-

kung auf dasselbe Gewicht (2,50 g) der verschiedenen Mannane oder Manno-Galaktane geprüft.

Die in den Analysen ermittelten Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

		Reduz. Zucker als Glucose g	Mannose g	Galaktose g	Hydrol- Substanz %
Helixsaft	5 ccm	1,40	1,15	0	56
Dattelleiweiß	2,50 g				
Wasser	80 ccm				
Saft	5 ccm	0,86	0,40	0,43	34
Galaktin	2,50 g				
Wasser	80 ccm				
Saft	5 ccm	0,74	0,33	0,38	29
Manno-Galaktan (griech. Heu)	2,50 g				
Wasser	80 ccm				
Saft	5 ccm	0,74	0,52	0	29
Corrozo	2,50 g				
Wasser	80 ccm				
Saft	5 ccm	0	0	0	0
Agar-Agar	2,50 g				
Wasser	80 ccm				

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß das Dattelleiweiß den größten Prozentsatz an reduzierendem Zucker, fast ausschließlich aus Mannose bestehend, liefert. Auch das Corrozo entwickelt einen beträchtlichen Teil Mannose. Das Dextran der Dattel und die Cellulose des Corrozo, die durch Säuren weniger leicht zersetzt werden, sind auch der Fermentwirkung gegenüber beständiger. Aber ganz auffallend und bemerkenswert ist der Umstand, daß die im Wasser unlöslichen Mannane des Dattelbaumes und der Corrozo leichter durch Fermente angegriffen werden als die löslichen.

Die Manno-Galaktane der Luzerne und des griechischen Heus werden fast in demselben Verhältnis umgewandelt. Diese löslichen Mannane, bei denen Wasseraufnahme durch Säuren leichter als bei den Dattelmannanen vor sich geht, liefern aber im Gegensatz zu letzteren weniger Mannose bei der Fermenthydrolyse.

Das Galaktan von Agar-Agar hat auf keine Fermentwirkung reagiert.

Zusammenfassung.

Die mitgeteilten Tatsachen lassen die Behauptung mit Gewißheit zu, daß die Wirbellosen sehr energisch wirkende Cytasen abzusondern imstande sind.

Der Hepato-Pankreassaft von *Helix pomatia* L. greift alle ihm zur Wirkung ausgesetzten Mannane und Galaktane an. In dem Magendarmsaft von *Astacus fluviatilis* Rond besitzen wir ein interessantes und neues hydrolytisches Agens: in Berührung mit dem Mannogalaktan der Luzerne und des griechischen Heus veranlaßt er regelmäßig Bildung von Galaktose und je nach seinem Konzentrationsgrad auch von mehr oder minder großen Mengen Mannose. Man ist wohl in Hinsicht auf diese Tatsache berechtigt, die Mannogalaktane als Gemisch von Mannanen und Galaktanen anzusehen. Die verschiedenen Mannane allein sind mehr oder weniger für die Wirkung dieses Saftes empfänglich; das lösliche Mannan aus dem Samen der Luzerne oder des griechischen Heus wird wesentlich schwerer als das unlösliche Corrozo gespalten. Der Magendarmsaft der Meerescrustaceen ermöglicht es, einen wichtigen Unterschied zwischen diesen beiden Mannansorten festzustellen, denn während er das Corrozo mannanspalten zerlegt, ist er auf das Mannan der Luzerne oder des griechischen Heus völlig wirkungslos. So sehen wir die Grade der Verdauungskraft der Säfte von *Helix*, *Astacus*, *Maja* und *Homarus* auf die verschiedenen Mannane abgestuft und letztere, *mutatis mutandis*, zugleich durch ihr Verhalten ihnen gegenüber differenziert.

Wenn auch alle diese Mannane durch eine Reihe von Hydratationen, deren Aufeinanderfolge uns vorläufig nicht bekannt ist¹⁾, zu demselben Körper, der Mannose, schließlich aufgespalten werden, so sind sie bei weitem nicht identisch. Es gibt eine ganze Reihe von Mannanen und Galaktanen mit verschiedenem Kondensationsgrad und wohl auch ungleichen molekularem Bau. Ihr so vielfältiger Ursprung ließ dies voraussehen, ebenso wie die Existenz einer gewissen Menge sie umformender Mannanasen.

¹⁾ Wie bei Stärke entsteht wahrscheinlich Dextrin, dann eine Biose (Dimannose) und schließlich Mannose. Alle Versuche zur Reindarstellung eines Disaccharids sind gescheitert. Frau Gruzewska hat jedoch gezeigt, daß die durch H_2O_2 angegriffenen Mannane des Saleps Dextrine bilden.

Duclaux¹⁾ sagte im Jahre 1899 voraus, daß die Cytasen reich an Zahl sein müssen, und daß es neben den Cytasen der Hexosen auch solche der Pentosen geben würde. Seine Pro-
 phezeiungen haben sich wirklich erfüllt, denn S. Seillière (l. c.) hat schon ein Ferment des Xylans (Pentosan), die Xylanase entdeckt, ebenso glauben wir, das Bestehen von Galaktanase und verschiedenartigen Mannanasen in den untersuchten Säften bewiesen zu haben. Betreffs der eigentlichen Cellulosen hat S. Seillière beobachtet, daß der Saft von *Helix* die vorher mit Schweitzers Flüssigkeit behandelte Baumwoll-cellulose zersetzen kann. Auch wir haben zuvor gezeigt, daß die Verdauungssäfte von *Helix* und *Astacus* gleichfalls die natürlichen Cellulosen (Cellulose der Dattel, Dextran des *Phytelephas*) in Dextrose überführen können. Wir schlagen für das solche Hydrolyse dieser verschiedenen Cellulosen bewirkende Ferment den Namen Dextrocellulase vor.

Der Umstand, daß gewisse Verdauungssäfte gerade die Galaktane in den Mannogalaktanen angreifen, die Mannane aber verschonen, und daß andererseits andere Enzyme auf die Mannane einwirken, ohne die Galaktane zu hydrolysieren, berechtigt zu einer Differenzierung zwischen Mannanasen und Galaktanasen. Beide sind verschieden von der Lactase, Maltase, Sucrase, α -Glucosidase, Trehalase, vom Emulsin usw., da die Verdauungssäfte der höheren Tiere, die alle diese Fermente enthalten, auf die verschiedenen Mannane und Galaktane nicht einwirken.

¹⁾ Duclaux, *Traité de microbiologie* 2, 26, 1899.



Verlag von Julius Springer in Berlin.

Im Juni 1911 erschien:

Der Harn

sowie die übrigen Ausscheidungen
und Körperflüssigkeiten
von Mensch und Tier

Ihre Untersuchung und Zusammensetzung
in normalem und pathologischem Zustande

Ein Handbuch für Ärzte, Chemiker und Pharmazeuten
sowie zum Gebrauch an landwirtschaftlichen Versuchsstationen

Unter Mitarbeit hervorragender Fachmänner herausgegeben von

Dr. Carl Neuberg

Universitätsprofessor und Abteilungsvorsteher am Tierphysiologischen Institut
der Königl. Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin

Zwei Teile. 1862 Seiten großoktav mit zahlreichen Textfiguren und Tabellen

Preis M. 58,—; in 2 Halblederbänden gebunden M. 63,—

Inhaltsübersicht

- | | |
|--|--|
| Allgemeine Untersuchung des Harns.
Von Dr. P. Mayer-Karlsbad. | Speichel, Mageninhalt, Pankreassaft,
Darmsekrete, Galle, Sperma, Prostata-
flüssigkeit, Sputum, Nasensekret,
Tränen, Schweiß und Fisteln der betr.
Organe. Von Professor Dr. J. Wohl- |
| Die Untersuchung der anorganischen
Harnbestandteile (wie der anorga- | nischen Stoffe in den Sekreten). Von |
| Prof. Dr. S. Fränkel-Wien. | Prof. Dr. J. Wohlgemuth-Berlin. |
| Die Untersuchung der organischen, stick-
stoffreichen Substanzen des Harns. Von | Die chemische Untersuchung der Faeces.
Von O. Schumm-Hamburg. |
| Prof. Dr. C. Neuberg-Berlin. | Klinische Untersuchungsmethoden der
Faeces. Von Prof. Dr. A. Albu- |
| Die stickstoffhaltigen Körper des Harns.
Von Privatdozent Dr. A. L. Ander- | Berlin. |
| sen-Kopenhagen. | Kurze Übersicht über die bakteriologische
Untersuchung des Harns. Von Prof. |
| Der Nachweis von Arznel- und Gift-
stoffen in Harn, Faeces, Blut usw. | Dr. J. Morgenroth-Berlin und Dr. |
| Von Geh. Med.-Rat Prof. Dr. A. | L. Halberstaedter-Charlotten- |
| Heffter-Berlin. | burg. |
| Fermente und Antifermente im Harn.
Von Prof. Dr. M. Jacoby-Berlin. | Die Gase des Organismus und ihre Ana-
lyse. Von Prof. Dr. A. Loewy- |
| Die mikroskopische Harnuntersuchung.
Von Prof. Dr. med. et phil. C. Pos- | Berlin. |
| ner-Berlin. | Calorimetrie. Von Prof. Dr. A. Loewy- |
| Harn- und Blutfarbstoffe und deren Chro-
mogene sowie Melanine. Von Prof. | Berlin. |
| Dr. R. v. Zeynek-Prag. | Die Anstellung von Stoffwechselfer-
suchen an Mensch und Tier. Von |
| Blut, Lymphe, Transsudate, Exsudate,
Elter, Cysten, Milch und Colostrum
(exkl. Farbstoffe). Von Prof. Dr. | Prof. Dr. W. Caspari-Berlin. |
| Ivar Bang-Lund. | Über die Anwendung der Capillaranalyse
bei Harnuntersuchungen. Von Prof. |
| Fermente, Antifermente, Antikörper des
Blutes. Von Prof. Dr. M. Jacoby- | Dr. Friedrich Goppelsroeder- |
| Berlin. | Basel. |
| Die mikroskopische Untersuchung des
Blutes. Von Dr. A. Pappenheim- | Physikalisch-chemische Untersuchung
des Harns und der anderen Körper-
flüssigkeiten. Von Prof. Dr. Fil. |
| Charlottenburg. | Bottazzi-Neapel. |
| | Mikrochemische quantitative Analyse.
Von Prof. Dr. S. Fränkel-Wien. |

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Vor kurzem erschien:

Synthese der Zellbausteine in Pflanze und Tier.

Lösung des Problems der künstlichen Darstellung
der Nahrungsstoffe

von

Professor Dr. Emil Abderhalden

Direktor des Physiologischen Instituts der Universität zu Halle a. S.

Preis M. 3,60; in Leinwand gebunden Preis M. 4,40.

Anfang 1912 erschien:

Die Reizbewegungen der Pflanzen

von

Dr. Ernst G. Pringsheim

Privatdozent an der Universität Halle.

Mit 96 Abbildungen.

Preis M. 12,—; in Leinwand geb. M. 13,20.

Ende 1911 erschien:

Pflanzenphysiologie

Von

Dr. W. Palladin

Professor an der Universität St. Petersburg.

Bearbeitet auf Grund der 6. russischen Auflage.

Mit 180 Textfiguren. — Preis M. 8,—; in Leinwand gebunden M. 9,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig.