

behalte ich mir vor, in einer späteren Mitteilung einige Punkte zu vervollständigen. Vielleicht wäre es nicht uninteressant auch das Verhalten anderer Nitrosoverbindungen gegen Metalle näher zu prüfen; z. B. giebt Dinitrosoresorcin mit Kobalt- und Ferrisalzen braunrothe, resp. dunkelgrüne, in Wasser unlösliche Fällungen. Herr Stud. A. Hoffmeister gedenkt das Verhalten dieses Körpers gegen Metalle näher zu untersuchen.

Berlin. Anorganisches Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule.

## 70. E. Schulze und E. Steiger: Ueber Paragalactin.

(Eingegangen am 2. Februar.)

Vor Kurzem berichtete der Eine von uns<sup>1)</sup> über ein in Galactose überführbares dextrinartiges Kohlehydrat, das  $\beta$ -Galactan<sup>2)</sup>, welches in den Samen von *Lupinus luteus* enthalten ist. Neben demselben findet sich in den gleichen Samen auch noch eine in Wasser unlösliche Substanz vor, welche beim Erhitzen mit verdünnten Säuren Galactose liefert.

Extrahirt man die von den Schalen befreiten Lupinensamen, nachdem sie fein gepulvert und mittelst Aether entfettet worden sind, mit kalter, sehr verdünnter Kalilauge, so gehen ausser den in Wasser löslichen Bestandtheilen auch die Eiweisssubstanzen in Lösung; es bleibt ein starker Rückstand, welcher eine etwas gallertartige Beschaffenheit zeigt. Als wir eine Probe desselben mit verdünnter Schwefelsäure erhitzen, erhielten wir eine zuckerreiche, die Fehling'sche Lösung stark reducirende Flüssigkeit.

Um den bei dieser Reaction entstehenden Zucker in einer zur genaueren Untersuchung ausreichenden Quantität zu gewinnen, verarbeiteten wir ungefähr ein Kilo fein gepulverte und entfettete Lupinensamen. Dieselben wurden in der Kälte wiederholt mit sehr verdünnter

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 827.

<sup>2)</sup> Dasselbe ist sehr ähnlich einem von Müntz aus Luzernesamen dargestellten Kohlehydrat, besitzt aber ein weit stärkeres Drehungsvermögen. Dass ähnliche, in Galactose überführbare Kohlehydrate auch noch von Anderen aus Pflanzen abgeschieden wurden, ist in der citirten Abhandlung erwähnt; wir sehen davon ab, die betreffenden Untersuchungen an dieser Stelle aufzuzählen.

Kalilauge<sup>1)</sup>, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction extrahirt. Den bei der Extraction gebliebenen Rückstand erhitzten wir  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit 10procentiger Schwefelsäure, verdünnten die vom Ungelösten (Holzfaser etc.) abfiltrirte Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser und kochten sie noch 2 Stunden lang, um die Verzuckerung zu vollenden; nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit durch Eintragen von Baryumcarbonat von der Schwefelsäure befreit und sodann im Wasserbade bei gelinder Wärme zum Syrup eingedunstet. Diesen Syrup kochten wir mit absolutem Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wurde eingedunstet, der Rückstand wieder mit heissem absolutem Alkohol behandelt. Nur ein Theil des Rückstands löste sich auf; die Lösung lieferte bei längerem Stehen krystallinische Ausscheidungen von Zucker, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt wurden. Den bei der Behandlung mit absolutem Alkohol ungelöst gebliebenen Theil des oben näher beschriebenen Rückstands, welcher eine pulverige Beschaffenheit besass und der Hauptsache nach noch aus Zucker bestand, lösten wir in heissem Weingeist von ca. 90 Volumprocent. Die Lösung wurde eingedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit durch Thierkohle entfärbt und sodann zur Syrupsconsistenz verdunstet. Der Syrup verwandelte sich nach längerem Stehen in eine Krystallmasse. Die Krystalle wurden durch Aufstreichen auf eine Thonplatte von der Mutterlauge befreit, dann mehrmals aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

Die in der beschriebenen Weise erhaltenen beiden Zuckerpräparate bestanden, wie die nähere Untersuchung zeigte, aus der gleichen Substanz und zwar aus Galactose. Die Identificirung geschah durch Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens, des Schmelzpunktes der reinen Substanz sowohl wie ihrer Phenylhydrazinverbindung, ferner durch den Nachweis, dass der Zucker beim Erhitzen mit Salpetersäure eine reichliche Menge von Schleimsäure liefert, endlich durch Untersuchung des Products, welches bei der Oxydation mittelst Brom aus ihm entsteht. Die Details sollen in einer ausführlicheren Publication mitgetheilt werden.

<sup>1)</sup> Bei der ersten Extraction verwendeten wir eine Kalilösung von nur 0.2 pCt. Gehalt, bei den späteren Extractionen solche von 0.5—1.0 pCt. Die Lupinensamen wurden vor der Extraction sehr fein zerrieben. Die Samenschalen waren in diesem Falle nicht vollständig, aber doch zum grossen Theil beseitigt; ein grosser Theil derselben blieb nämlich zurück, als wir die Samen, nachdem sie grob gepulvert worden waren, durch ein Sieb gehen liessen. Die bei Einwirkung der Kalilösung auf die gepulverten Samen entstandenen Extracte wurden mittelst eines Hebers vom Ungelösten getrennt. Die Gefässe, in denen die Extraction ausgeführt wurde, standen während der Dauer derselben in einem Eisschrank.

Wir wollen den in Wasser unlöslichen Bestandtheil der Lupinensamen, welcher in der beschriebenen Weise Galactose liefert, als Paragalactin bezeichnen. Dieser Bestandtheil findet sich in den genannten Samen in beträchtlicher Quantität vor. Extrahirt man diese Samen, nachdem sie entschält und fein gepulvert worden sind, mit Wasser, Alkohol und Aether, so bleibt ein Rückstand, welcher Eiweissstoffe, Holzfaser, Aschenbestandtheile und Paragalactin einschliesst. Bringt man vom Gesamtgewicht desselben das Gewicht der Eiweissstoffe (deren Quantität sich aus dem Stickstoffgehalt annähernd berechnen lässt), der Holzfaser und der Mineralstoffe in Abzug, so bleibt eine Differenz von etwa 25 pCt.<sup>1)</sup> Der Annahme, dass diese Gewichts-differenz im Wesentlichen durch das Paragalactin gedeckt wird, entspricht ungefähr auch die Zuckermenge, welche man beim Erhitzen eines Rückstands mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erhält<sup>2)</sup>.

Allem Anschein nach liefert das Paragalactin bei der oben beschriebenen Behandlung neben Galactose keine andere Zuckerart.

Auf die Eigenschaften des Paragalactins kann man einige Rückschlüsse aus dem Verhalten machen, welches der bei Behandlung der Lupinensamen mit verdünnter Kalilauge übrig bleibende paragalactinhaltige Rückstand zeigt. Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck liess sich aus diesem Rückstand keine in Zucker überführbare Substanz in Lösung bringen; auch war bei Behandlung desselben mit Diastaselösung keine Zuckerbildung zu constatiren. Als der Rückstand 2 Stunden lang auf dem Wasserbade mit 10 procentiger Weinsäuresolution erhitzt wurde, ging ein Theil in Lösung. Die filtrirte Flüssigkeit reducirte schwach die Fehling'sche Lösung, weit stärker, nachdem sie zuvor mit Salzsäure erhitzt worden war. Auf Zusatz von Weingeist erfolgte in dieser Flüssigkeit eine weisse Fällung. Dieselbe wurde, nachdem sie abfiltrirt und mit Weingeist ausgewaschen worden war, mit Wasser behandelt. Sie löste sich darin nicht vollständig auf. Die filtrirte Lösung wurde wieder mit Weingeist versetzt, das so erhaltene Präcipitat unter absoluten Alkohol gebracht, nach einigen Tagen abfiltrirt und über Schwefelsäure getrocknet. Es bildete nun eine weisse, leicht zerreibliche Masse, welche in Wasser löslich war, die Lösung reducirte die Fehling'sche Flüssigkeit, nachdem sie zuvor mit Salzsäure erhitzt worden war.

Als der einmal mit 10 procentiger Weinsäurelösung behandelte und dann ausgewaschene Rückstand zum zweiten Male mit solcher

<sup>1)</sup> Bezogen auf das Gewicht der ganzen Samen beträgt diese Differenz 19—20 pCt.

<sup>2)</sup> Es muss hier erwähnt werden, dass die Lupinensamen kein Stärkemehl enthalten.

Lösung erhitzt wurde, resultirte wieder eine Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Weingeist eine weisse Fällung gab und nach dem Erhitzen mit Salzsäure die Fehling'sche Lösung stark reducirte. Daraus geht hervor, dass das Paragalactin durch die Weinsäure nur langsam in Lösung übergeführt wird.

Ein ähnliches Resultat ergab sich, als der paragalactinhaltige Rückstand mit kalter 10 procentiger Salzsäure behandelt wurde. Die nach 24stündiger Einwirkung vom Ungelösten abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Weingeist eine weisse Fällung; sie reducirte nur schwach, nach dem Erhitzen aber stark, die Fehling'sche Lösung.

Als der bei Extraction mit Lupinensamen mit kalter, sehr verdünnter Kalilauge gebliebene paragalactinhaltige Rückstand mit 10 procentiger Kalilauge  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt wurde, resultirte eine gelb gefärbte Lösung<sup>1)</sup>. Als dieselbe nach der Filtration mit Weingeist versetzt wurde, entstand eine flockig-gallertartige Fällung. Die gefällte Substanz löste sich in heissem Wasser zu einer etwas schleimigen, schwer filtrirbaren Flüssigkeit. Wir versetzten dieselbe wieder mit Weingeist. Das nun erhaltene Präcipitat bildete, nachdem es unter absolutem Alkohol entwässert und dann über Schwefelsäure getrocknet worden war, eine wenig gefärbte, leicht zerreibliche Masse, welche beim Verbrennen eine beträchtliche Aschenmenge hinterliess und wohl eine Kaliumverbindung war. Wir verwandelten dieselbe durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid<sup>2)</sup> in eine Acetylverbindung. Die bei Elementaranalyse der letzteren erhaltenen Zahlen liegen den von der Formel  $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$  geforderten Werthen nahe (gefunden im Mittel 49.61 pCt. Kohlenstoff und 5.67 pCt. Wasserstoff, berechnet 50.00 pCt. Kohlenstoff und 5.55 pCt. Wasserstoff). Diese Acetylverbindung ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und einem zuvor erwärmten Gemisch von Alkohol und Essigsäure<sup>3)</sup>; beim Erhitzen im Capillarröhrchen beginnt sie bei circa  $225^{\circ}$  sich zu zersetzen, ohne zuvor zu schmelzen; sie unterscheidet sich in ihrem Verhalten scharf von der Triacetylverbindung des  $\beta$ -Galactans, welche bei  $101$  bis  $102^{\circ}$  schmilzt und in Aether, Alkohol und dem oben erwähnten Gemisch von Essigsäure und Alkohol löslich ist.

<sup>1)</sup> Da heisse verdünnte Kalilauge (auch solche von nur 2 pCt.) das Paragalactin in Lösung bringt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass bei der Behandlung der Samen mit kalter, sehr verdünnter Kalilauge schon ein Theil geringe Menge des genannten Stoffs gelöst wird.

<sup>2)</sup> Unter Berücksichtigung der von Liebermann und Hörmann (diese Berichte XI, 1619) gegebenen Vorschrift.

<sup>3)</sup> Welches Gemisch nach A. Herzfeld (Inauguraldissertation, Halle a.S., 1879) ein vorzügliches Lösungsmittel für die Acetylverbindungen mancher Kohlehydrate ist.

Im Hinblick auf die im Vorigen mitgetheilten Thatsachen kann man es wohl für wahrscheinlich erklären dass das Paragalactin ein nach der Formel  $C_6H_{10}O_5$  zusammengesetztes Kohlehydrat ist. Den sicheren Beweis dafür beizubringen, ist deshalb schwierig, weil man kein Mittel besitzt, um das Paragalactin unverändert von den neben ihm vorhandenen Substanzen zu trennen und für sich zu untersuchen. Die oben beschriebenen Substanzen, welche wir bei Einwirkung von Weinsäure, kalter verdünnter Salzsäure und heisser verdünnter Kalilauge auf das Paragalactin erhielten, sind doch wohl sämmtlich als Umwandlungsproducte desselben anzusehen.

Ueber den Ort, an welchem das Paragalactin in den Lupinensamen sich findet, gab eine mikroskopische Untersuchung Aufschluss, welche Herr Prof. C. Cramer in Zürich auf unsere Bitte vorzunehmen die Güte hatte. Es zeigte sich, dass die genannte Substanz in den Verdickungsschichten der Endospermzellen enthalten ist.

Wir werden uns angelegen sein lassen, zu prüfen, ob das Paragalactin auch noch in anderen Samen sich findet und werden auch die Umwandlungsproducte desselben noch weiter untersuchen.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

## 71. W. Will: Ueber das Naringin.

[Zweite Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Januar 1887.)

Vor etwa einem Jahre habe ich in dieser Zeitschrift über eine Untersuchung berichtet, welche den Abbau des Naringins, eines Glukosids aus den Blüthen von *Citrus decumana* zum Gegenstand hatte. Es wurde nachgewiesen, dass das wasserlösliche Spaltungsproduct, welches beim Erwärmen des Naringins mit verdünnten Säuren entsteht, identisch ist mit Isodulcit und dass der hierbei entstehende, in Wasser nicht lösliche Körper, das Naringenin, wenn man ihn in concentrirter Natronlauge kocht, zerfällt in Phloroglucin und Naringininsäure, welche letztere aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure als ein krystallinischer Niederschlag erhalten wurde.

Es wurde damals auch versucht durch einige Reactionen diese Säure näher zu charakterisiren, doch war das zu Verfügung stehende