

höchst wichtige, theils bejahte, theils verneinte Frage bringen, ob einer Verbindung  $C_2(R)_4$  nur die aufgelöstere Formel  $\begin{array}{c} C(R)_2 \\ | \\ C(R)_2 \end{array}$  oder

auch die Formel  $\begin{array}{c} C(R)_3 \\ | \\ C(R)_1 \end{array}$  zukommen kann.

Wislicenus<sup>1)</sup> führt als Argument gegen letztere Möglichkeit u. a. den Umstand an, dass die entsprechenden Formeln der Fumar-

säure  $\begin{pmatrix} CH \cdot CO_2H \\ | \\ CH \cdot CO_2H \end{pmatrix}$  und Maleinsäure  $\begin{pmatrix} CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ C \cdot CO_2H \end{pmatrix}$  nicht erklären,

warum bei Oxydation mit Permanganat erstere Traubensäure, letztere inactive Weinsäure liefert. Vielleicht erklärt sich gerade diese Thatsache sehr einfach, wenn eine vorzunehmende experimentelle Prüfung es

als zulässig ergibt, der inactiven Weinsäure die Formel  $\begin{array}{c} CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ C(OH)_2 \cdot CO_2H \end{array}$

beizulegen, welche im Einklang ist mit der Inactivität der Verbindung und dieselbe in nächste Beziehung zur Isobibrombernstein-

säure  $\begin{array}{c} CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ CBr_2 \cdot CO_2H \end{array}$  und zur Brenztraubensäure bringt.

Königsberg i. Pr., den 7. December 1887.

#### 676. A. G. Ekstrand und C. J. Johanson: Zur Kenntniss der Kohlehydrate.

(Eingegangen am 11. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obwohl die Klasse der Kohlehydrate so ziemlich durchforscht zu sein scheint, finden sich doch dann und wann hierher gehörige Stoffe, die in ihren Eigenschaften mehr oder weniger von den in der Literatur beschriebenen abweichen. So hat Wallach<sup>2)</sup> im vorigen Jahre aus den Wurzelknollen des Iris Pseudocorus ein Kohlehydrat erhalten, das sich zwar in manchen Stücken dem Inulin anschliesst, in anderen aber davon verschieden ist, und dem er deswegen einen besonderen Namen, Irisin, gegeben hat.

<sup>1)</sup> A. a. O., 4.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 234, 364.

Bei der Untersuchung der Reservestoffe verschiedener Pflanzen sind auch wir auf inulinartige Kohlehydrate gestossen, die in chemischer Beziehung dem Irisin ziemlich nahe stehen und daher kurz Erwähnung finden mögen.

#### Kohlehydrat aus *Phleum pratense*.

Der Halm des Phleums ist unten zu einem Knollen erweitert, der im Herbste bedeutend anschwillt, indem er mit der concentrirten Lösung eines inulinartigen Kohlehydrates gefüllt wird.

Für unsere Versuche wurden die Knollen im Monat October gesammelt, und die Abscheidung des Kohlehydrates geschah in folgender Weise. Die zerschnittenen Knollen wurden, um die Membranen besser zu zerreißen, mit Glaspulver gerieben und der Brei mit Wasser übergossen; nach einigen Tagen wurde die Masse colirt und ausgepresst und die Lösung mit Bleiessig versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand; das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff übersättigt und im Filtrate vom Schwefelblei der Schwefelwasserstoff durch Kohlendioxyd thunlichst entfernt. Die jetzt erhaltene, nöthigenfalls filtrirte wasserhelle Lösung gab, mit viel Alkohol versetzt, ein weisses, Stärke ähnliches Pulver, das noch mit Alkohol gewaschen wurde.

Während der genannten Operationen wurde jedes Erwärmen der Lösungen vermieden, um nicht der Verzuckerung einen Vorschub zu leisten, zumal die saure Reaction durch Zusatz des Bleiessigs nicht vollständig aufgehoben war.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab:

	Gefunden	Ber. für $6C_6H_{10}O_6 + H_2O$
C	43.40	43.63 pCt.
H	6.47	6.28 „

Nach der Analyse war also das bei 100° getrocknete Kohlehydrat nicht ganz wasserfrei, sondern hatte die von Kiliani<sup>1)</sup> für das Inulin und von Wallach<sup>2)</sup> für das Irisin unter denselben Umständen gefundene Zusammensetzung. Der Aschengehalt des mit Alkohol ausgefallenen Pulvers war sehr gering und ohne Belang für die Analyse. Das Kohlehydrat löste sich in Kalilauge; Barytwasser dagegen rief in der wässrigen Lösung einen Niederschlag hervor, der im Ueberschuss des Kohlehydrats löslich war.

Beim Erhitzen im Capillarrohr blieb das bei 100° getrocknete Kohlehydrat ganz unverändert bis auf 215°, wo es unter Aufblähen schmolz.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 145.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 234, 364.

Das Inulin schmilzt schon bei  $160^{\circ}$  und das Irisin, das wir zum Vergleich aus den Wurzelknollen des *Iris Pseudocorus* darstellten, fing schon unter  $160^{\circ}$  an zu schmelzen.

Um die Löslichkeit der genannten Kohlehydrate in Wasser wenigstens vergleichsweise zu erfahren, wurden genau gewogene Mengen derselben mit dem zwanzigfachen Gewicht Wasser zwei Tage unter zeitweisem Umschütteln stehen gelassen. Beim Abdampfen abgewogener Mengen der filtrirten Lösungen und Wägen der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Rückstände stellte sich jetzt heraus, dass 100 Theile der Lösungen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur 3.26 Theile des Kohlehydrates aus Phleum, 3.29 Theile Irisin und 0.96 Theile Inulin aufgenommen hatten. Die Löslichkeit ist also fast dieselbe wie für das Irisin. Zu warmem Wasser verhalten sie sich dagegen ganz verschieden, indem das Irisin schon in lauwarmem Wasser sich vollständig zu einer klaren Flüssigkeit auflöst, während das Kohlehydrat aus Phleum auch nach längerer Zeit theilweise ungelöst ist. Es braucht sogar starkes Erhitzen, um vollständiges Lösen herbeizuführen.

Das Kohlehydrat wird nicht von Jod gebläut; in concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst es sich sehr leicht auch bei gewöhnlicher Temperatur, und diese Lösung wird beim Erhitzen geschwärzt. Für die Bestimmung der optischen Activität des Kohlehydrates wurde eine 5 procentige Lösung bereitet und zum Vergleich eine ebensolche von Inulin und Irisin, und die Lösungen im Wild'schen Polaristrobometer bei Natriumlicht beobachtet. Die Länge der Flüssigkeitssäule war in allen Fällen dieselbe, nämlich 300 mm  $t = 17^{\circ}$ .

1. Kohlehydrat aus Phleum  $\alpha = -7^{\circ} 22'$ , spec. Gewicht = 1.019.  
 $[\alpha]_D = -48.12^{\circ}$ .
2. Inulin  $\alpha = -5^{\circ} 17'$ .  
 $[\alpha]_D = -34.53^{\circ}$ .
3. Irisin  $\alpha = -8^{\circ}$ .  
 $[\alpha]_D = -52.34^{\circ}$ .

Das gefundene Drehungsvermögen für das Inulin stimmt ziemlich gut mit den von Kiliani und Anderen<sup>1)</sup> angegebenen Zahlen, die zwischen  $[\alpha]_D = -34^{\circ}$  und  $[\alpha]_D = -38^{\circ}$  schwanken; und was das Drehungsvermögen für das Irisin betrifft, hat Wallach<sup>2)</sup> Zahlen angegeben, die um  $[\alpha]_D = -51^{\circ}$  liegen, nämlich  $-51.54^{\circ}$ ,  $-51.15^{\circ}$ ,  $-51.55^{\circ}$ ,  $-49.90^{\circ}$ .

Die Fehling'sche Lösung wird von dem Kohlehydrat auch bei längerem Kochen nicht reducirt; dagegen wird ammoniakalische Silberlösung beim Erhitzen geschwärzt. Verdünnte Säuren verwandeln

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 145.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 234, 364.

das Kohlehydrat in Lävulose. Der Verzuckerungsversuch wurde so ausgeführt, dass eine fünfprocentige Lösung, mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, auf dem Wasserbade 5 Stunden erhitzt wurde. Nach dieser Zeit war die Lösung braungefärbt und roch deutlich nach Caramel. Die freie Säure wurde nun mit Baryumcarbonat entfernt und das Filtrat im Wild'schen Apparate untersucht.

$\alpha$  —  $8^{\circ}$ ,  $l = 300$  mm, spec. Gewicht 1.014,  $t = 13^{\circ}$ .

Der Gehalt an invertirtem Zucker wurde mit der Fehling'schen Lösung bestimmt, und es ergab sich, dass 100 ccm 3.1 g Zucker hielten; hieraus berechnet sich  $[\alpha]_D = -84.83^{\circ}$ . Kiliani (l. c.) erhielt bei Invertiren des Inulins eine Zuckerlösung für welche  $[\alpha]_D$  zwischen  $-92.49^{\circ}$  und  $93.7^{\circ}$  schwankte.

Die Zuckerlösung gab beim Erwärmen mit Natriumacetat und chlorwasserstoffsäurem Phenylhydrazin einen reichlichen Niederschlag von gelben Nadelchen, das von E. Fischer<sup>1)</sup> zuerst dargestellte Phenylglukosazon. Die Ausbeute an dem Kohlehydrat aus Phleum ist sehr gross. Bei unseren Versuchen erhielten wir sogar über 10 pCt. an lufttrocknem Kohlehydrat vom Gewichte der rohen Knollen.

Bei der mikroskopischen Untersuchung der Phleumknollen hat sich folgendes ergeben. Wenn frische Theile mit Weingeist versetzt werden, kommen, wahrscheinlich in Folge des zu concentrirten Zustandes des Zellsaftes, deutliche Sphärokrystalle selten zum Vorschein; in Theilen aber, wo die Lösung weniger concentrirt ist, treten bei längerem Aufbewahren in Weingeist Sphärokrystalle hervor, die zuweilen, besonders am Rande, concentrisch gestreift sind. Bei Zusatz von Wasser löst sich ein Theil der Krystalle sehr leicht, aber die Hauptmasse bleibt doch ungelöst und besteht aus Halbkugeln, die durch radiäre Streifen ausgezeichnet sind und beim Einlegen in Glycerin ihr Aussehen beibehalten. Beide Arten von Sphärokrystallen, sowohl die concentrisch wie die strahlig gestreiften sind doppelbrechend.

Aus dem Obigen geht nun hervor, dass das in den Phleumknollen enthaltene Kohlehydrat durch die Neigung doppelbrechende Sphärokrystalle zu bilden dem Inulin, durch sein Drehungsvermögen und Löslichkeit in kaltem Wasser dem Irisin gleicht. Es unterscheidet sich von dem letzteren durch seine bedeutend geringere Löslichkeit in warmem Wasser und seinen hohen und scharfen Schmelzpunkt. Ueberdies giebt Wallach (l. c.) an, aus dem Irisin keine doppelbrechenden Krystalle erhalten zu haben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 579.

Kohlehydrat aus *Baldingera arundinacea*.

Die Rhizomen der genannten Pflanze wurden in derselben Weise wie die Knollen des Phleums behandelt, und beim Versetzen der entbleiten, von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreiten Lösung mit einer hinreichenden Menge Alkohol fiel ein weisses zartes Pulver aus, das gesuchte Kohlehydrat. Beim Uebergiessen des getrockneten Pulvers mit kaltem Wasser löste sich ein Theil desselben ziemlich leicht, während der Rückstand schwer löslich zu sein schien. Die erhaltene Lösung war jedoch zu kleisterartig, um in gewöhnlicher Weise filtrirt werden zu können, es war daher nöthig dieselbe zu centrifugiren, was eine Trennung des Gelösten und Ungelösten herbeiführte; die Lösung war jedoch fortwährend stark opalisirend. Um die Kohlehydrate abzuscheiden und zu reinigen wurde jeder Theil mit Alkohol behandelt.

Die löslichere Verbindung gab bei 100° getrocknet:

	Gefunden	Ber. für $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ .
C	43.63	43.63 pCt.
H	6.46	6.28 „

Das Kohlehydrat hatte also dieselbe Zusammensetzung, wie das aus Phleum erhaltene. Es verhielt sich auch in derselben Weise zu Kalilauge, Barytwasser, Jod und Chlorwasserstoffsäure.

Beim Erhitzen im Capillarrohre blieb das bei 100° getrocknete Kohlehydrat unverändert, bis es bei 205° unter Zersetzung und Aufblähen schmolz.

Die Löslichkeit in Wasser von gewöhnlicher Zimmertemperatur wurde genau in derselben Weise wie für das Phleumkohlehydrat bestimmt, und es ergab sich, dass 100 Theile der Lösung 2.96 g des Kohlehydrates enthielten.

Beim Erwärmen mit Wasser verhielt es sich wie das aus Phleum.

Für die Bestimmung des Drehungsvermögens wurde eine fünfprocentige Lösung angewandt.

$$\alpha = -7^{\circ}.29', l = 300 \text{ mm, spec. Gewicht } 1.019. [\alpha]_D = -48.91^{\circ}.$$

Fehling's Lösung wird von dem Kohlehydrat auch nach längerem Kochen nicht reducirt, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Von verdünnten Säuren wird es zu Lävulose invertirt; die Verzuckerung wurde wie oben angegeben ausgeführt, und auch hier trat ein wenn auch schwächerer Geruch nach Caramel hervor. Das Filtrat vom Baryumniederschlag gab im Wild'schen Apparat:

$$\alpha = -8^{\circ}, l = 300 \text{ mm, spec. Gewicht } 1.014.$$

Die Gesamtmenge an Zucker wurde mit Fehling's Lösung zu 3.36 g per 100 ccm gefunden, also  $[\alpha]_D = -82.53^{\circ}$ .

Mit Natriumacetat und chlorwasserstoffsaurem Phenylhydrazin erwärmt, gab die Lösung bald einen reichlichen Niederschlag von Phenylglukosazon.

Das schwerer lösliche Kohlehydrat aus *Baldingera* löste sich in heissem Wasser zu einer stark opalisirenden Flüssigkeit. Eine fünfprozentige Lösung gab  $\alpha = -5^{\circ} 1'$ ,  $l = 200$  mm, spec. Gewicht 1.019.  $[\alpha]_D = -49.27^{\circ}$ .

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmolz es unter Zersetzung und Aufblähen bei  $208^{\circ}$ .

Die Löslichkeit in Wasser von Zimmertemperatur wurde genau so wie bei den anderen Kohlehydraten bestimmt mit dem Resultate, dass 100 Theile der Lösung 1.79 g bei  $100^{\circ}$  getrocknetes Kohlehydrat enthielten. Natürlich ist bei unseren Versuchen die Trennung der beiden *Baldingera*-Verbindungen keineswegs vollständig gewesen, es scheint sich jedoch zu bestätigen, dass zwei Kohlehydrate von fast derselben optischen Activität darin vorkommen.

Die Gesamtausbeute an Kohlehydraten aus den *Baldingera*-wurzeln war gegen 5 pCt. des Rohmaterials. Auch in den Rhizomen anderer Gramineen, wie z. B. *Calamagrostis*, *Agrostis*, *Teisetum*, *Hierochloa* scheint dasselbe Kohlehydrat vorzukommen.

Von der mikroskopischen Untersuchung mag Folgendes bemerkt werden: Durch Versetzen frischer Theile der Rhizomen mit Weingeist wird das Kohlehydrat in regelmässigen, halbkugeligen, stark lichtbrechenden Sphärokrystallen erhalten, die in ihrem Aussehen von den aus inulinhaltigen Pflanzentheilen erhaltenen verschieden sind; sie zeigen nämlich nicht radiäre Streifen und sind dafür mit schmalen concentrischen, abwechselnd helleren und dunkleren Ringen versehen, deren Breite kaum 0.001 mm übersteigt. Die Sphärokrystalle werden zuweilen sehr gross und erfüllen den ganzen Zellraum, wobei jedoch benachbarte Zellen verschiedene Krystalle enthalten. Im Polarisationsmikroskope zeigen sie ein scharf hervortretendes weisses Kreuz oder Halbkreuz im dunklen Felde des Apparates und sind daher deutlich doppelbrechend. In Glycerin behalten sie ihr Aussehen auch längere Zeit bei.

Aus der obigen Beschreibung geht nun unzweideutig hervor, dass zwischen den Kohlehydraten in *Phleum* und *Baldingera* weder in chemischer noch in optischer Beziehung ein nennenswerther Unterschied existirt; wir schlagen daher vor, beide mit dem Namen Graminin zu bezeichnen, bemerken aber ausdrücklich, dass das Graminin dem Irisin nahe verwandt ist und dass wenigstens in der *Baldingera* auch eine schwerlöslichere Modification des Graminins enthalten ist. Ausserdem sind die Kohlehydrate der beiden Pflanzen, was die Form

und das Aussehen der Körner und Sphärokrystalle betrifft, etwas verschieden, was auch bei der gewöhnlichen Stärke je nach deren Abstammung der Fall ist.

### Kohlehydrat aus *Dracaena australis*.

Die Wurzelknollen dieser Pflanze wurden gerieben und der Brei mit 30procentigem Weingeist wohl durchgeseucht. Nach 24 Stunden wurde die Masse gepresst und das saure Filtrat mit Bleiessig neutralisirt, wobei ein sehr voluminöser Niederschlag entstand; aus der colirten Flüssigkeit wurde das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und das mit Kohlendioxyd entschwefelte Filtrat mit starkem Alkohol versetzt. Dabei schied sich ein klebriger Körper aus, und um diesen womöglich körnig und daher mehr handlich zu bekommen, wurde er in wenig 46procentigem Weingeist gelöst und die Lösung portionenweise in einen grossen Ueberschuss an absolutem Alkohol eingegossen. Der Niederschlag bildete jetzt zähe Massen, die allmählich pulverförmig und hart wurden. Beim Trocknen schäumte die Masse stark und konnte nachher zu einem feinen weissen Pulver zerrieben werden. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers gab:

	Gefunden	Ber. für $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ .
C	43.82	43.63 pCt.
H	6.62	6.27 „

Die Verbindung hatte also dieselbe Zusammensetzung wie das Inulin.

Barytwasser giebt damit einen Niederschlag, der im Ueberschuss des Kohlehydrates löslich ist.

Beim Erhitzen im Capillarrohre fängt es schon bei 120° an zu schmelzen, wird aber erst über 200° braungefärbt und zersetzt sich dann unter starkem Aufblähen. Die Fehling'sche Lösung wird auch beim Kochen nicht reducirt, wohl aber ammoniakalische Silberlösung.

Weil die Verbindung sehr an das von Müller<sup>1)</sup> und Reide-meister<sup>2)</sup> untersuchte Triticin erinnert, haben wir auch zum Vergleich dieses Kohlehydrat aus den Rhizomen des *Triticum repens* dargestellt und verfahren dabei genau so, wie oben für *Dracaena* angegeben. Das erhaltene Triticin war auch dem aus *Dracaena* gewonnenen Kohlehydrat ganz ähnlich.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Triticins gab:

	Gefunden	Ber. für $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$
C	43.30	43.63 pCt.
H	6.61	6.28 „

<sup>1)</sup> Jahresbericht der Chemie 1873, 832.

<sup>2)</sup> Beilstein's Handbuch.

Die Zusammensetzung des Triticins wird zwar in Beilstein's Handbuch zu  $C_{12}H_{22}O_{11}$  angegeben, aber es scheint nach der Analyse richtiger, ihm die Formel des Inulins beizulegen.

Das Drehungsvermögen wurde in fünfprocentiger Lösung bestimmt:

Kohlehydrat aus Dracaena:  $\alpha = -5^{\circ} 35'$ ,

$l = 300$  mm, spec. Gewicht 1.016,  $[\alpha]_D = -36.61^{\circ}$ .

Triticin:  $\alpha = -6^{\circ} 16'$ ,  $[\alpha]_D = -41.07^{\circ}$ .

Der gefundene Werth für Triticin stimmt ziemlich mit dem von Reidemeister (l. c.) angegebenen:  $-43.6^{\circ}$  überein.

Von verdünnten Säuren wird das Kohlehydrat aus Dracaena leicht verzuckert und geht dabei in Lävulose über.

Die Verzuckerung wurde, wie oben für das Phleumkohlehydrat angegeben, bewerkstelligt. Die erhaltene Zuckerlösung gab:

$\alpha = -7.31^{\circ}$ ,  $l = 300$  mm, spec. Gewicht = 1.013.

Der gesammte Invertzucker wurde mit Fehling's Lösung bestimmt, und waren 2.98 g in 100 ccm enthalten; also:

$[\alpha]_D = -82.78^{\circ}$ .

Die Zuckerlösung gab mit Natriumacetat und chlorwasserstoffsäurem Phenylhydrazin einen reichlichen Niederschlag von Phenylglukosazon.

Auch Triticin giebt beim Invertiren Lävulose.

Keins der Kohlehydrate wird von Jod gebläut. Beim Erhitzen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure geben beide braungefärbte Lösungen, die auf Zusatz von Wasser einen schwarzen Niederschlag abscheiden.

Die Ausbeute an Kohlehydrat, sowohl aus Triticum wie aus Dracaena, war ziemlich gross.

Der eigentliche bisher gefundene Unterschied der beiden Kohlehydrate besteht nur in dem etwas grösseren Drehungsvermögen des Triticins, und sie müssen daher, wenn nicht als identisch, wenigstens als sehr nahe verwandt angesprochen werden.

Upsala. Universitätslaboratorium im December 1887.