

sultat die Stoffe, bei welchen zur Ester- bzw. Äther-Bildung ein cyclischer Rest (Salicylsäure-phenylester, Guajacol-zimtsäure-ester, Guajacol-benzoat, Salicylsäure- β -naphthyläther, Salicylsäure-*o*-, *m*- und *p*-kresyläther) oder eine anorganische Verbindung diente (phenoläther-schwefelsaures Kalium, Guajacol-carbonat, Tri-guajacol-phosphat). Eine Ausnahme macht scheinbar der negativ reagierende Salicylsäure-bernsteinsäure-ester, doch ist es bekannt, daß gerade die Bernsteinsäure gegen Oxydationsmittel außerordentlich beständig ist.

334. Edmund O. von Lippmann: Kleinere pflanzenchemische Mitteilungen.

(Eingegangen am 6. September 1922.)

1. Ein Vorkommen von Rohrzucker.

Aus den überhängenden Blütenständen einiger prächtiger, mehr als mannshoher Fingerhutpflanzen, die im Vorgarten eines thüringischen Wohnhauses standen, fielen vor einigen Jahren während des ungewöhnlich heißen Sommers in den Vormittagsstunden einzelne Nektartropfen auf die Tonplatten herab, die die Rasenanlage umgaben, und erstarrten alsbald zu einer völlig festen Masse. Die Prüfung ergab, daß schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser reiner Rohrzucker vorlag; die harten, glänzenden, angenehm süß schmeckenden Krystalle zeigten die wohlbekannten Formen, den Schmp. 162° und das spez. Gew. 1.585 bei 15° ; das Drehungsvermögen betrug $\alpha_D^{16} = +66.58^{\circ}$ für $c = 9.5$ in Wasser; beim Aufkochen mit reinem Strontianhydrat schied sich der sehr charakteristische Niederschlag von Strontium-Bisaccharat ab, und bei der Inversion entstand eine Lösung, die gemäß Drehung und Reduktions-Vermögen eine solche gewöhnlichen Invertzuckers war. An der Identität mit Rohrzucker kann daher kein Zweifel bestehen. Wie die Angaben auf S. 1047 meiner »Chemie der Zuckerarten« (3. Aufl., 1904) ersehen lassen, kommen höchst konzentrierte Lösungen, ja u. U. sogar ansehnliche Krystalle von Rohrzucker, in den Nektarien verschiedener (nicht nur tropischer) Pflanzen vor; daß aber zu diesen auch der Fingerhut zählen kann, wurde meines Wissens bisher noch nicht beobachtet.

2. Ein Vorkommen von Trehalose.

Vor mehreren Jahren zeigten sich auf einer Anhöhe nächst Kissingen die Ähren einer Art sog. Wildhafers, der laut Äuße-

rung eines Sachkenners in der dortigen Gegend vielfach und üppig gedeiht, völlig wie von Mutterkorn erfüllt, das bekanntlich aus den Sclerotien von *Claviceps purpurea* besteht. Ganz wie echtes Mutterkorn ließ auch diese frisch gesammelte Masse beim Auskochen mit starkem Alkohol einen Zucker in Lösung gehen, der sich gleich beim Erkalten in gut ausgebildeten Krystallen abschied, beim Umkrystallisieren aus Weingeist kleine, aber schöne, harte, sehr glänzende Prismen lieferte, und sich allen seinen Eigenschaften nach als Trehalose erwies: Die Zusammensetzung war $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ (gef. 9.40% Krystallwasser, ber. 9.52%), die Schmp. des Hydrates und Anhydrides lagen bei 103 und 203°, die Rotation betrug $\alpha_D^{20} = +195.85^\circ$ für $c=4$ in Wasser¹⁾, und bei der Inversion nach der Vorschrift Wintersteins²⁾ entstand eine Lösung, die (genau seiner Angabe entsprechend) fast 99.5% der theoretischen Menge Traubenzucker enthielt. Ein Rest des Zuckers diente zur Darstellung des zuerst von Maquenne³⁾ erhaltenen und später auch von Hudson und Johnson⁴⁾ beschriebenen Oklacetates; übereinstimmend mit den Befunden dieser Forscher bildete es weiße, gut entwickelte Krystalle vom Schmp. 98–99°, und zeigte in Chloroform-Lösung $\alpha_D^{20} = +163.1^\circ$. Außer der Trehalose waren in der Lösung noch Traubenzucker und Mannit vorhanden, jedoch nur in sehr geringer Menge.

Die botanische Untersuchung der mutterkorn-ähnlichen Masse unterblieb leider infolge eines Versehens; daß indes wirklich Mutterkorn vorlag, wie der eingangs erwähnte Sachkenner dem äußeren Befunde nach bestimmt annahm, ist desto wahrscheinlicher, als nach einer Mitteilung Tanrets, von der ich im Augenblicke dieser Niederschrift Kenntnis erhalte⁵⁾, wahres Mutterkorn tatsächlich auf Hafer und auch auf anderen wildwachsenden Gramineen vorkommt.

3. Über *i*-Galaktose.

Dem Stamme eines durch Rauchgase beschädigten und dem Absterben schon nahen Quittenbaumes entquoll an mehreren Stellen ein zäher, durchsichtiger, rein weißer Gummi, der zwar an der Luft alsbald erhärtete, in warmem Wasser aber leicht löslich blieb. Äußerlich glich er dem bekannten Kirschgummi, unterschied sich aber von diesem dadurch, daß er kein Drehungs-

1) vergl. meine Angaben B. 45, 3431 [1912]; Zellner fand bei seinen ausgezeichneten Untersuchungen die Schmp. 100 u. 210°, sowie $\alpha_D = +200.3$ bis 200.7° , s. M. 32, 1069; 38, 320 u. 328.

2) B. 26, 3094 [1893]; H. 19, 70.

3) C. r. 112, 947.

4) Am. Soc. 17, 2478.

5) C. r. 174, 827.

vermögen zeigte und schon durch ganz verd. Säure sehr rasch und so gut wie restlos hydrolysiert wurde, wobei er keine Arabinose ergab, sondern allein Galaktose, und zwar optisch-inaktive. Der Zucker bildete (aus Methylalkohol) weiße, harte Krystalle vom Schmp. 163° , besaß die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ (gef. 39.86% C, 6.88% H, 53.26% O, ber. 40.0, 6.7, 53.3%), zeigte keine optische Drehung, wurde durch Hefe unter den geeigneten Umständen nur zur Hälfte vergoren und lieferte bei der Oxydation nach Tollens' Vorschrift 77.35% Schleimsäure vom Schmp. 221° .

Winterstein, von dem der erste Nachweis einer natürlich vorkommenden, inaktiven Zuckerart herrührt, erhielt *i*-Galaktose aus Chagual-Gummi¹⁾; später gewann sie Tollens (mit Oshima) aus dem japanischen Nori²⁾, Bettels aus Porphyra tenera und wohl auch aus einigen anderen Algen³⁾, und Oman aus einem im Fichtenholze vorkommenden Trisaccharid⁴⁾.

4. Die Säuren der Vogelbeeren.

Wie die HHrn. Franzen und Ostertag mitteilen⁵⁾, bestehen die Säuren der Vogelbeeren ganz überwiegend aus Äpfelsäure, neben der wahrscheinlich noch Spuren Citronensäure und vielleicht auch Bernsteinsäure vorhanden sind, nicht aber, wie Liebig einst angab⁶⁾, erhebliche Mengen Citronensäure und Weinsäure.

Auf der Suche nach Sorbinose beschäftigte ich mich vor geraumen Jahren ebenfalls mit den Vogelbeeren und fand damals neben Äpfelsäure, die stets die Hauptmenge auszumachen scheint, doch auch größere Anteile von Citronensäure, Weinsäure und auch Bernsteinsäure. Nach Analysen von H. Siber wurde die Citronensäure in Gestalt von Krusten des sehr gut krystallisierten Calciumsalzes nachgewiesen, das sich namentlich beim Kochen des Alkalicitrates mit Chlorcalcium rein abscheidet und die Zusammensetzung $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$ besaß (gef. 12.54% Krystallwasser, 21.15% Ca, ber. 12.63 und 21.05%); die freie Säure bildete schöne harte Krystalle der Zusammensetzung $C_6H_8O_7 + 1H_2O$ (gef. 8.48% Krystallwasser, ber. 8.57%), schmolz bei 100° und wasserfrei bei 155° und löste sich leicht in absol. Alkohol, ziemlich leicht in wasserfreiem Äther. — Die Trennung von der Weinsäure erfolgte nach dem (damals besten) Verfahren Fleischers⁷⁾, das auf Fällung der Weinsäure als saures

¹⁾ B. 31, 1571 [1898]. ²⁾ B. 34, 1422 [1901].

³⁾ Dissertation, 1905. ⁴⁾ Ch. Z. 39, 820.

⁵⁾ H. 119, 150. ⁶⁾ A. 5, 141. ⁷⁾ Fr. 13, 328.

Kaliumsalz beruhte. Die freie Säure wies die charakteristischen Krystalle vom Schmp. 135° auf, war in 90-proz. Alkohol leicht, in Äther kaum löslich, zeigte für $c=10$ in Wasser $\alpha_D^{20}=+13.72^{\circ}$ und lieferte das gut krystallisierte, in Wasser so gut wie unlösliche Bariumsalz $C_4H_4O_6Ba + 1 H_2O$ (gef. 5.85% Krystallwasser, 45.41% Ba, ber. 5.93 und 45.28%). — Die Bernsteinsäure war in geringster Menge anwesend und krystallisierte in den bekannten weißen Säulchen; sie schmolz bei 180° , begann bei 235° unter Anhydridbildung zu sublimieren und löste sich leicht in heißem Alkohol, wenig in Äther; das in Wasser fast unlösliche krystallisierte Salz $C_4H_4O_4Ba$ enthielt 54.33% Ba (ber. 54.22%).

Vermutlich führen also die Vogelbeeren, je nach Varietät und Reifezustand, verschiedene Mengen verschiedener Säuren, und demgemäß erklären sich die auseinandergehenden Ergebnisse der Untersuchungen; die von H. Siber geprüften Früchte waren auf einem Hügel nächst Rositz (Sachsen-Altenburg) um Mitte August nach einem recht warmen und feuchten Sommer gesammelt.

335. A. W. van der Haar: Untersuchungen über die Saponine, VIII. Mitteilung: Die Saponine aus den Blättern von *Aralia montana* Bl. (Galakturonoid-Saponine, ihre Mg- und Ca-Salze).

(Eingegangen am 29. Juni 1922.)

Einleitung.

Von dem zur Familie der Araliaceae gehörenden Genus *Aralia* ist chemisch erst hier und da etwas bekannt geworden.

Holden¹⁾ wies in der Rinde von *Aralia spinosa* ein bitter schmeckendes, bei der Hydrolyse in Zucker und Araliretin sich spaltendes, von ihm Araliin genanntes Saponin nach. Lilly²⁾ erhielt aus *Aralia spinosa* eine saponin-artige Substanz, ferner geringe Mengen eines campher-artig riechenden, sauer reagierenden Öles, einen Bitterstoff und ein Harz. Fick³⁾ fand Inosit in Trieben und frischen Blättern von *Aralia papyrifera* und *Hedera helix*, Miyaki⁴⁾ Guanin und Xanthin in den Schoten von *Aralia cordata*, Monroe⁵⁾ im Rhizom von *Aralia californica* einen alkaloid-artigen Körper

¹⁾ L. H. Holden, Am. Journ. Pharm. 52, 390—391 [1880] und B. 14, 1112 [1881].

²⁾ Lilly, nach Beckurts Jahresber. d. Pharm. 1882, 196.

³⁾ R. Fick, nach Beckurts Jahresber. d. Pharm. 1887, 11.

⁴⁾ Miyaki, Journ. Biol. Chem. 21, 507.

⁵⁾ W. R. Monroe, Am. Journ. Pharm. 70, 489—492 [1898].