

**580. E. Schulze und J. Barbieri: Ueber ein neues Glucosid
(Bestandtheil von *Lupinus luteus*).**

(Eingegangen am 9. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Untersuchung von Lupinenkeimlingen, welche zuerst im Dunkeln, später im Licht vegetirt hatten ¹⁾, beobachteten wir, dass aus den wässrigen Extrakten neben Asparagin ein in kleinen, concentrisch vereinigten Nadeln krystallisirender Körper sich ausschied. In grösserer Menge erhielten wir denselben aus Lupinenpflanzen, welche im Garten gezogen worden waren. Er erwies sich bei näherer Untersuchung als ein Glucosid, welches allem Anschein nach mit keinem der bis jetzt bekannt gewordenen Stoffe dieser Art identisch ist. Wir wollen ihm den Namen Lupinin beilegen ²⁾.

Zur Darstellung dieses Körpers extrahirten wir die getrockneten Pflanzen in der Wärme mit 50procentigem Weingeist und fällten die Extrakte mit Bleiessig aus. Der voluminöse Niederschlag, in welchen das Lupinin eingeht, wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, mit viel Wasser erwärmt und auf ein Filter gebracht. Aus der ablaufenden Flüssigkeit schied sich beim Erkalten das Lupinin als gelblich weisse, fein krystallinische Masse ab.

Ueber seine Eigenschaften sind folgende Angaben zu machen. Es löst sich wenig in kaltem Wasser; auch in heissem Wasser und in Weingeist ist es schwer löslich. In Ammoniak löst es sich sehr leicht mit tiefgelber Farbe (ebenso in Kali- oder Natronlauge); auf Zusatz von Säuren scheidet es sich nach einiger Zeit unverändert wieder ab in Form eines gelblichen Niederschlags, der unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln zusammengesetzt erscheint. An der Luft färbt sich die ammoniakalische Lösung allmählig dunkler (indem das gelöste Glucosid offenbar unter dem Einfluss des Alkalis eine langsame Zersetzung erleidet); mit Bleiacetat und Bleiessig giebt sie citrongelbe Niederschläge. Beim anhaltenden Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt das Lupinin in ein unlösliches, gelbes Spaltungsprodukt und Zucker. Wir hatten bis jetzt nicht Material genug, um den letzteren rein darzustellen und vollständig untersuchen zu können; doch haben wir constatirt, dass er in der Wärme sowohl Fehling'sche Flüssigkeit als auch alkalische Cyanquecksilber- und Silber-

¹⁾ Wir verwendeten diese Pflänzchen für unsere Untersuchung über die Eiweisszersetzung in Keimlingen (man vergl. diese Berichte XI, 520).

²⁾ Cassola (Ann. Chem. Pharm. 18, 308) und Eichhorn (Landw. Versuchsstationen, 9, S. 272) haben mit diesem Namen eine alkaloidartige Substanz bezeichnet, welche sich aus den Lupinensamen abscheiden lässt. Nachdem aber Siewert (Landw. Versuchsstat. 12, S. 306) und Beyer (ebendas. 14, S. 161) diese Substanz als ein Gemenge verschiedener Basen (dessen Hauptbestandtheil wahrscheinlich Dimethylconydrin ist) erkannt haben, ist der Name Lupinin wieder disponibel geworden.

Lösung reducirt, und dass er durch Bierhefe in Gährung versetzt wird; er ist daher als Glycose zu bezeichnen, und da seine Lösung die Polarisationsebene nach rechts dreht, so kann man vermuthen, dass es Dextrose ist.

Auch beim Erhitzen mit Wasser zerfällt das Lupinin langsam in die oben genannten Stoffe (die anfangs klare Lösung scheidet gelbe Flocken ab, und gleichzeitig lässt sich Zucker in derselben nachweisen). Wir reinigten daher das rohe Lupinin nicht durch Umkrystallisiren aus Wasser, sondern durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Ausfällen durch Essigsäure ¹⁾. Ein Präparat von hübschem Ansehen erhält man, wenn man eine mit verdünntem ammoniakhaltigem Weingeist dargestellte Auflösung über Schwefelsäure verdunsten lässt, oder dieselbe (nach schwachem Erwärmen) mit Essigsäure neutralisirt. Das Lupinin scheidet sich dann langsam in feinen Nadeln ab, welche nach dem Trocknen eine lockere, seidenglänzende, gelblichweisse Masse bilden.

Zur Analyse verwendeten wir Präparate von zwei verschiedenen Darstellungen; unter dem Mikroskop erschienen dieselben ganz homogen. Die für den Kohlen- und Wasserstoffgehalt der bei 100° getrockneten Substanz gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{29}H_{32}O_{16}$, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden			Mittel	Berechnet für $C_{29}H_{32}O_{16}$
	I.	II.	III.		
C	54.75	54.73	54.42	54.63 pCt.	54.72 pCt.
H	5.42	5.49	5.49	5.47 -	5.03 -
O	—	—	—	— -	40.25 - .

Doch würden auch die Formeln $C_{29}H_{34}O_{16}$ (mit 54.54 pCt. Kohlenstoff und 5.33 pCt. Wasserstoff) und $C_{29}H_{33}O_{16}$ (mit 54.63 pCt. Kohlenstoff und 5.18 pCt. Wasserstoff) sich mit den Resultaten der Analysen vereinigen lassen ²⁾. — Die lufttrockenen Krystalle enthielten 7 Mol. Krystallwasser (gef. 16.6 pCt., ber. 16.5 pCt.).

Das bei der Zerlegung des Lupinins entstehende, gelbe Spaltungsprodukt, für welches wir den Namen Lupigenin vorschlagen, zeigt folgende Eigenschaften. Es ist unlöslich in kaltem und kochendem Wasser und löst sich nur schwierig in Weingeist. Concentrirte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte mit gelber Farbe; auf Zusatz von Salpetersäure nimmt diese Lösung eine intensiv gelbrothe, auf Zusatz von festem Kaliumbichromat eine rothbraune Farbe an. In

¹⁾ Die ammoniakalische Lösung des Rohpräparats gab in einigen Fällen nach dem Zusatz von Essigsäure sofort einen geringen, flockigen Niederschlag. Derselbe wurde rasch abfiltrirt; aus dem Filtrat schied sich dann das Lupinin langsam in reinerem Zustande ab.

²⁾ Dass die Analysen für den Wasserstoffgehalt um einige Zehatelpcent zu hohe Zahlen geliefert haben, ist schon deshalb wahrscheinlich, weil das bei 100° getrocknete Lupinin an der Luft sehr schnell Wasser anzog.

Ammoniak löst es sich sehr leicht zu einer tiefgelben, in stärkerer Concentration gelbbraunen Auflösung; Säuren fällen es daraus in amorphen, gelblichen oder bräunlichen Flocken. Lässt man die ammoniakalische Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so scheidet sich eine Ammoniumverbindung des Lupigenins als lebhaft citrongelbes, aus feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver aus. Diese Verbindung ist leicht löslich in überschüssigem Ammoniak, schwer löslich in Wasser. Sie ist leicht zersetzbar; schon kaltes Wasser entzieht ihr einen Theil des Ammoniaks; beim Erwärmen mit Wasser oder mit verdünnten Säuren wird sie rasch zerlegt; das Lupigenin scheidet sich dabei in blassgelben, unkrystallinischen Flocken ab. Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt das Lupigenin zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit (jedoch erst in ziemlich hoher Temperatur) und sublimirt dann unter partieller Zersetzung zu einer lockeren, aus blassgelben Krystallfittern bestehenden Masse.

Für die Analyse verwendeten wir eine aus der krystallinischen Ammoniumverbindung abgeschiedene, bei 100° getrocknete Lupigeninprobe. Für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt derselben ergaben sich Zahlen, welche mit der Formel $C_{17}H_{12}O_6$ übereinstimmen:

	Gefunden			Mittel	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_6$
	I	II	III ¹⁾		
C	65.64	65.12	65.22	65.33 pCt.	65.38 pCt.
H	4.22	4.35	—	4.29 -	3.85 -
O	—	—	—	— -	30.77 -

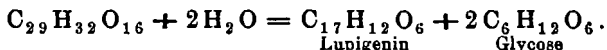
Auch die Formel $C_{17}H_{13}O_6$ würde zu den Resultaten der Analyse passen; weniger gut die Formel $C_{17}H_{14}O_6$, welche 64.97 pCt. Kohlenstoff und 4.44 pCt. Wasserstoff verlangt.

Um die Zusammensetzung der Ammoniumverbindung zu bestimmen, wurde eine mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschene, dann zwischen Fliesspapier abgepresste und an der Luft getrocknete Probe derselben mit salzsäurehaltigem Wasser erhitzt, das dabei abgeschiedene Lupigenin auf einem Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen, im Filtrat das Chlorammonium mittelst des Knop'schen Azotometers bestimmt. Wir fanden auf 100 Th. Lupigenin 5.63 Th. Ammoniak. Eine Verbindung, welche auf 1 Mol. $C_{17}H_{12}O_6$ 1 Mol. Ammoniak enthält, muss auf 100 Th. des ersteren Körpers 5.45 Th. Ammoniak liefern.

Für die lufttrockene, krystallwasserhaltige Verbindung berechnet sich aus den in der beschriebenen Weise ausgeführten Bestimmungen ein Stickstoffgehalt von 3.98 pCt. Ein solcher Stickstoffgehalt entspricht der Formel $C_{17}H_{11}O_6 \cdot NH_4 + H_2O$, welche 4.03 pCt. Stickstoff verlangt.

¹⁾ Die zugehörige Wasserstoffbestimmung war fehlerhaft geworden.

Für die Spaltung des Lupinins unter dem Einfluss verdünnter Säuren lässt sich folgende Gleichung aufstellen:



Nach dieser Gleichung müssen 100 Th. des Glucosids 49.1 Th. Lupigenin und 56.6 Th. Glycose liefern. Als wir abgewogene Lupinmengen durch 24—30stündiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure zerlegten, das abgeschiedene Lupigenin auf einem gewogenen Filter sammelten und im Filtrat mittelst Fehling'scher Lösung die Glycose bestimmten, erhielten wir aus 100 Th. Lupinin 47.5 Th. Lupigenin und 52.5 Th. Glycose. Dass etwas weniger Lupigenin erhalten wurde, als die obige Gleichung verlangt, kann nicht auffallen, da dieser Körper nicht absolut unlöslich in der salzsauren Flüssigkeit ist; das geringe Deficit an Glycose hat wahrscheinlich seinen Grund darin, dass durch das anhaltende Erhitzen mit Salzsäure ein geringer Theil derselben zersetzt worden war.

Wir haben das Lupinin in allen bis jetzt von uns untersuchten Vegetationen von Lupinenpflanzen vorgefunden. Die abscheidbare Menge war wechselnd, betrug jedoch nach einer auf approximative Bestimmungen sich gründenden Schätzung in keinem Falle mehr als einige Procente der trocknen Pflanzen. Besonders reich daran zeigten sich 5 bis 6 Wochen alte Pflänzchen, welche im Mai und Juni gezogen worden waren; doch erhielten wir den genannten Stoff auch aus Pflanzen, welche zur Zeit der Blüthe geerntet wurden, sowie aus etiolirten Keimlingen — aus letzteren jedoch nur in sehr geringer Menge. Da das Lupinin ein leicht zersetzbarer Körper ist, so wird sich ohne Zweifel stets nur ein Theil der in dem angewendeten Untersuchungsmaterial vorhandenen Menge gewinnen lassen.

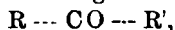
Zürich, agrikulturnchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

581. C. Böttiger: Umwandlung von Acetaldehyd in Mercaptan.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 30. November; verl. in d. Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Der Schwefelwasserstoff wirkt in verschiedener Weise auf Aldehyde und Ketone ein, also auf Körper, deren Zusammensetzung dargestellt werden kann durch die allgemeine Formel:



in welcher unter R und R' zu verstehen sind Wasserstoff, Kohlenwasserstoffreste und Carboxylgruppen. Der Schwefelwasserstoff ist bekanntlich mit verschiedenen Eigenschaften ausgestattet, die je nach den Einflüssen, welchen er ausgesetzt ist, zur Geltung kommen. In manchen Fällen erzeugt er in Folge einfacher Wechselzersetzung