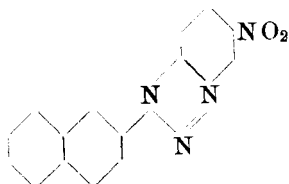


Nitrophenyläthylenamido-
 β -naphtylamin.



Nitroazoimidophenyl- β -naphtyl-
amin.

Ich bin mit der Ausführung der analogen Versuche mit dem α -Naphtylamin beschäftigt.

Berlin, im Februar 1888.

Pharmakologisches Institut der Universität.

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

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der vorigen Mittheilung¹⁾ haben wir gesagt, dass in den Rhizomen verschiedener anderer Gramineen wie Calamagrostis, Agrostis, Trisetum, Hierochloa dasselbe Kohlehydrat wie in der Baldingera vorzukommen scheint; das ist nun aber nicht ganz der Fall, wenigstens nicht was das Kohlehydrat aus Trisetum betrifft, für dessen nähere Untersuchung Hr. Prof. Th. M. Fries uns aus dem hiesigen botanischen Garten das nöthige Material gütigst überlassen hat.

Kohlehydrat aus Trisetum alpestre L.

Die Rhizomen der Pflanze wurden im letzten Januarmonat eingesammelt, zerhackt und mit Glaspulver gerieben, und der so erhaltene Brei mit Wasser durchfeuchtet. Nach einem Tage wurde die Masse ausgepresst und die Lösung mit Bleiessig versetzt, so lange ein Niederschlag entstand; die durch Schwefelwasserstoff entbleite, vom Ueber-

¹⁾ Diese Berichte XX, 3310.

schuss des Fällungsmittels durch Kohlendioxyd befreite Lösung wurde filtrirt und zum Filtrate Alkohol in hinreichender Menge gesetzt. Es schied sich indessen dabei ein Theil des Kohlehydrates als ein syrupsöser Niederschlag aus; es wurde daher wieder in schwachem Weingeist gelöst und ausserdem, weil die Lösung ziemlich dunkel gefärbt war, mit Thierkohle gekocht. Das Filtrat war jetzt wasserhell und gab, mit viel Alkohol versetzt, ein feines, weisses Pulver, das an der Luft getrocknet, das Aussehen gewöhnlicher Stärke hatte. Weil das Kohlehydrat in Wasser ungemein leichtlöslich ist, thut man wohl, bei der Darstellung nur ganz wenig Wasser oder besser schwachen Weingeist anzuwenden.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab:

	Gefunden	Ber. für $6 C_6H_{10}O_5 + H_2O$
C	43.26	43.63 pCt.
H	6.31	6.28 »

Der Aschengehalt wurde zu 0.83 pCt. des bei 100° getrockneten Kohlehydrates gefunden.

Das spezifische Gewicht der bei 100° getrockneten Substanz wurde in Benzol bestimmt und war bei 12° 1.522. Die Löslichkeit in Wasser wurde in der Weise bestimmt, dass gegen 3 g das bei 100° getrockneten Pulvers, mit 10 g Wasser von gewöhnlicher Zimmertemperatur übergossen, zwei Tage unter zeitweisem Umschwenken damit in Berührung stehen blieben. Nach dieser Zeit war das Kohlehydrat grösstentheils gelöst, die Lösung aber zu dickflüssig, um filtrirt werden zu können. Sie wurde daher nur decantirt und beim Verdampfen einer abgewogenen Menge der so decantirten Lösung ergab sich, dass 100 Theile derselben bei 9—10° C. 22.80 Theile bei 100° getrocknetes Kohlehydrat enthielten. Die Löslichkeit ist also gegen 7 mal grösser als die des Irisins.

Es mag hierbei bemerkt werden, dass, obwohl die überwiegende Hauptmasse des aus Trisetum erhaltenen Kohlehydrates sehr leichtlöslich war, eine sehr geringe Menge eines mehr schwerlöslichen Stoffes auch darin vorkam; wenn daher das Kohlehydrat mit dem 5—6fachen Gewicht Wasser gewöhnlicher Temperatur übergossen wird, geht bald fast alles in Lösung, einige wenige Flocken ausgenommen.

Mit Barytwasser entsteht ein in Ueberschuss des Kohlehydrates löslicher weisser Niederschlag. Chlorwasserstoffsäure löst das Kohlehydrat bei gewöhnlicher Temperatur, und die Lösung wird beim Kochen stark braun gefärbt.

Jod ruft keine Bläuung hervor.

Beim Erhitzen im Capillarrohre blieb das bei 100° getrocknete Kohlehydrat unverändert bis auf 209°, wo es unter Aufblähen schmolz.

Für die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens wurde eine 5 procentige Lösung des bei 100° getrockneten Kohlehydrates angewandt, die im Wild'schen Apparate bei Natriumlicht folgendes Resultat gab:

$$\alpha = -5.93^{\circ}, l = 3 \text{ dm.}, p = 5, \text{ spec. Gew. } 1.019, t = 12^{\circ}.$$

$$[\alpha]_D = -38.89^{\circ}.$$

Zum Vergleich wurde auch eine aus dem Kohlehydrat der Baldingera bereitete 5 procentige Lösung unter denselben Verhältnissen optisch untersucht:

$$\alpha = -7.36^{\circ}, [\alpha]_D = -48.15^{\circ}.$$

Das Drehungsvermögen ist also bedeutend geringer als dasjenige des aus Phleum und Baldingera gewonnenen Kohlehydrates und so ziemlich dasselbe wie für das Inulin.

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. Bei einem Verzuckerungsversuche wurde die mit etwas Schwefelsäure versetzte Kohlehydratlösung fünf Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und war nachher ziemlich braun gefärbt und roch nach Caramel. Die völlig neutrale Zuckerlösung gab im Wild'schen Apparate:

$$\alpha = -2.41^{\circ}, l = 3 \text{ dm.}, \text{ spec. Gew. } 1.003, t = 12^{\circ}.$$

Der Zuckergehalt wurde mit Fehling's Lösung zu 1g pro 100ccm gefunden, also in diesem Falle:

$$p = 1 \text{ und } [\alpha]_D = -80.01^{\circ}.$$

Es war somit fast ausschliesslich Lävulose gebildet und die Lösung gab beim Erwärmen mit Natriumacetat und chlorwasserstoffsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade bald einen reichlichen Niederschlag von Phenylglukosazon.

Die in Weingeist aufbewahrten Rhizomen von Trisetum zeigten sich bei der mikroskopischen Untersuchung als grosse Mengen Sphärokrystalle enthaltend, die zum Unterschied von den Phleumkrystallen mit abwechselnd helleren und dunkleren, concentrischen Streifen gezeichnet waren. Die Krystalle sind so leichtlöslich, dass ein geringer Wasserzusatz genügt, um sie gleich verschwinden zu machen, ohne einen merkbaren Rückstand zu liefern. Im Polarisationsmikroskope zeigen die Sphärokrystalle das Phenomen des Doppeltbrechens sehr deutlich.

Es ergibt sich aus dieser Beschreibung, dass die Sphärokrystalle des neuen Kohlehydrates dieselben Erscheinungen wie die aus Baldingera (l. c.) darbieten, und der Gedanke lag jetzt nahe, dass das als Graminin bezeichnete Kohlehydrat in den Baldingerawurzeln mit etwas von dem neuen Stoffe gemischt vorkäme, was auch durch weitere

Untersuchungen bestätigt worden ist. Zu den ersten mikroskopischen Versuchen mit der Baldingera wurden nämlich Winterknospen und vorzugsweise deren Knospenschuppen, die längere Zeit in Weingeist gelegen hatten, verwendet, und dabei kamen nur Sphärokrystalle mit concentrischen Streifen zum Vorschein, die ausserdem sehr leichtlöslich waren. Später haben wir auch gewöhnliche Baldingerarhizomen aus dem von uns zur Darstellung des Kohlehydrates verwendeten Materiale untersucht und dabei nach einiger Zeit Sphärokrystalle von demselben Aussehen und Löslichkeit wie die aus den Phleumknollen erhalten. Es kamen zwar auch concentrisch gestreifte Krystalle vor aber sehr spärlich, und diese verschwanden sofort bei Zusatz von Wasser, waren also wahrscheinlich identisch mit denen aus Trisetum.

Betreffs der Benennung des neuen Kohlehydrates scheint es angezeigt, es mit dem Namen Graminin zu belegen, und dagegen für das Kohlehydrat aus Phleum den Namen Phleïn zu wählen, statt des früher dafür vorgeschlagenen Graminin.

Fasst man die bisher gewonnenen Resultate zusammen, so erhält man folgende Charakteristik der beiden Kohlehydrate.

Phleïn kommt in den Phleumknollen und in den Rhizomen der Baldingera vor, ist linksdrehend, $[\alpha]_D = -48.12^\circ$, bis -48.91° , 100 Th. einer bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten Lösung halten gegen 3.26 Theile bei 100° getrocknetes Phleïn, das specifische Gewicht der bei 100° getrockneten Substanz ist 1.480; im Capillarrohre schmilzt es bei 215° , giebt doppelbrechende Sphärokrystalle, die mit zahlreichen kurzen radiären Streifen versehen sind und bei Zusatz von Wasser lange unverändert bleiben. In den Rhizomen der Baldingera kommt auch eine in Wasser schwer lösliche Modification des Phleïns vor.

Graminin kommt in den Rhizomen des Trisetum und anderer Gramineen wie Agrostis, Calamagrostis, Festuca, Avena vor; in der Baldingera, besonders in gewissen Theilen derselben scheint es auch vorkommen zu können. Es ist linksdrehend $[\alpha]_D = -38.89^\circ$, 100 Th. einer bei $9 - 10^\circ$ bereiteten Lösung halten gegen 22.80 Theile bei 100° getrocknetes Graminin; das specifische Gewicht des bei 100° getrockneten Kohlehydrates ist 1.522; im Capillarrohre schmilzt es bei 209° ; giebt doppelbrechende Spärokrystalle, die mit schmalen, concentrischen Ringen versehen sind und bei Zusatz von Wasser sofort verschwinden.

Beide Kohlehydrate hatten bei 100° die für Inulin gefundene Zusammensetzung $6 C_6H_{10}O_5 + H_2O$.

Upsala. Universitäts-Laboratorium, im Februar 1888.