

Vergleich dargestelltes Präparat erwies sich mit dem obigen Product als völlig identisch. Beide Präparate lieferten bei der Verseifung mit wässriger Natronlauge Anissäure vom Schmelzpunkt 182—184°.

Alle Versuche wurden gleichzeitig auch mit  $\beta$ -Benzaldoxim und  $\beta$ -Anisaldoxim ausgeführt — natürlich mit ganz dem gleichen Erfolg. Diese Ergebnisse lassen nach wie vor das  $\beta$ -Aldoxim als Zwischenstufe der Umlagerung von dem normalen Oxim zum Amid erscheinen,

eine Thatsache, welche in der früheren Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \quad \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$  veranschaulicht wird.

Leipzig. Laboratorium von Prof. W. Ostwald.

(Fortsetzung folgt.)

**261. A. von Planta und E. Schulze: Ueber ein neues krystallisirbares Kohlenhydrat.**

(Eingegangen am 11. Juni.)

Das Kohlenhydrat, welches den Gegenstand der nachfolgenden Mittheilung bildet, findet sich in den Wurzelknollen von *Stachys tubrifera*<sup>1)</sup>. Zur Darstellung desselben wurde der aus den zerkleinerten Knollen durch Auspressen und Nachwaschen mit Wasser gewonnene Saft durch auf einander folgende Ausfällung mit Bleiessig und Mercurinitrat gereinigt, sodann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei und Quecksilber befreit, hierauf mit Ammoniak neutralisirt, im Wasserbade zum dünnen Syrup eingedunstet und nun in Weingeist gegossen. Es entstand eine starke Fällung, welche sich am Boden des Gefässes als dunkel gefärbter Syrup ansammelte. Letzterer wurde nach dem Abgiessen des Weingeistes in Wasser gelöst, die Lösung mit Phosphorwolframsäure versetzt,

<sup>1)</sup> Die bei Analyse dieser Knollen erhaltenen Resultate hat der Eine von uns (v. P.) schon vor zwei Jahren in den Landw. Versuchsstationen, Bd. 35, S. 473, veröffentlicht. Dasselbst sind auch schon einige vorläufige Angaben über das im Obigen näher beschriebene Kohlenhydrat gemacht worden. Bekanntlich verwendet man jene Knollen seit einigen Jahren als Nahrungsmittel.

so lange noch ein Niederschlag entstand <sup>1)</sup>. Das Filtrat von letzterem versetzten wir zur Entfernung der überschüssigen Phosphorwolframsäure mit Barytwasser, leiteten dann Kohlensäure ein, dunsteten die filtrirte Flüssigkeit auf ein geringes Volumen ein und gossen sie sodann in absoluten Alkohol. Es entstand eine weisse flockige Fällung, welche abfiltrirt, wieder in Wasser gelöst und noch einmal mit Alkohol gefällt, dann noch ein- oder zweimal der gleichen Behandlung unterworfen wurde. Das so erhaltene Präcipitat bildete, nachdem es abfiltrirt und über Schwefelsäure getrocknet worden war, eine rein weisse, leicht zerreibliche Masse. Die Ueberführung dieser Substanz in Krystallform gelang zuerst auf folgendem Wege: Eine ziemlich concentrirte wässerige Lösung der Substanz wurde in so viel Weingeist gegossen, dass der letztere nach dem Hinzukommen des Wassers noch 91procentig war <sup>2)</sup>. Ein Theil des Kohlenhydrats schied sich sofort aus; die vom Ausgeschiedenen abfiltrirte Lösung lieferte bei mehrwöchentlichem Stehen harte, glänzende Krystalle, welche sich am Boden und an der Wand des Gefässes in Krusten abschieden. Dieselben liessen sich ohne Schwierigkeit aus verdünntem Weingeist umkrystallisiren.

Man erhält aber auch Krystalle, wenn man das durch Alkohol gefällte amorphe Product mit 90—91procentigem Weingeist kocht und die so gewonnene Lösung der Ruhe überlässt.

Als in die wässerige, bis zum dicken Syrup eingedunstete Lösung der Krystalle ein Krystall eingerührt wurde, verwandelte sich der Syrup bald in einen von mikroskopisch kleinen Krystallen erfüllten Brei.

Das in der beschriebenen Weise dargestellte Kohlenhydrat, welchem wir den Namen Stachyose beilegen wollen, zeigt folgende Eigenschaften: Es schmeckt sehr schwach süsslich. In Wasser löst es sich sehr leicht zu einer neutral reagirenden Lösung, welche die Polarisationssebene des Lichts sehr stark nach rechts dreht. Diese Lösung ist ohne Wirkung auf die Fehling'sche Flüssigkeit; sie reducirt die letztere aber stark, nachdem sie zuvor mit einer Mineralsäure erhitzt worden ist. Beim Erhitzen mit Salpetersäure liefert das Kohlenhydrat Schleimsäure: Mit Phloroglucin und verdünnter Salz-

<sup>1)</sup> Nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen kann die Phosphorwolframsäure bei der Reinigung der auf Kohlenhydrate zu verarbeitenden Pflanzensäfte oder Pflanzenextracte ausgezeichnete Dienste leisten, da durch dieselbe nicht nur stickstoffhaltige Substanzen, sondern auch manche Farbstoffe gefällt werden (man vgl. z. B. die Mittheilungen von E. Schulze und E. Steiger in den Landw. Versuchsstationen, Bd. 36, S. 419.

<sup>2)</sup> Hier und im Folgenden geben wir die Stärke des verwendeten Weingeistes stets in Volumprocenten an.

säure giebt es auch bei längerem Erhitzen keine Rothfärbung. Erhitzt man es dagegen mit Resorcin und concentrirter Salzsäure, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten eine Ausscheidung erfolgt.

Selbst in concentrirter wässriger Lösung giebt das Kohlenhydrat mit Bleiessig keinen Niederschlag; ammoniakalischer Bleiessig bringt dagegen eine starke weisse Fällung hervor; auch wird die Lösung des Kohlenhydrats in verdünntem Weingeist durch Bleiessig gefällt. Heisse gesättigte Baryt- und Strontianhydratlösungen bringen in der wässrigen Lösung des Kohlenhydrats keine Niederschläge hervor, und selbst bei längerem Kochen mit den genannten Reagentien vermochten wir Ausscheidungen von Baryt- oder Strontianverbindungen des genannten Körpers nicht zu erhalten.

Als die lufttrockenen zerriebenen Krystalle im Luftbade bei  $103-104^{\circ}$  bis zur Constanz des Gewichts getrocknet wurden, erlitten sie durch Entweichen von Krystallwasser einen Gewichtsverlust von 9.67 pCt. Nach dem Erhitzen bildeten sie eine ungefärbte pulverige Masse. Als sie sodann noch auf  $110^{\circ}$  erhitzt wurden, erfolgte wieder eine Gewichtsabnahme, welche 1.44 pCt. betrug; gleichzeitig aber blähte sich die Masse stark auf. Bei  $115^{\circ}$  war der Gewichtsverlust noch etwas grösser; bei dieser Temperatur begann die Masse aber sich gelb zu färben. Diese Erscheinungen scheinen anzudeuten, dass schon bei  $110-115^{\circ}$  eine tiefgehende Veränderung des Kohlenhydrats eintritt. Es ist demnach das Wahrscheinlichste, dass die bei  $103-104^{\circ}$  getrocknete Substanz wasserfrei ist.

Die lufttrockenen Krystalle verlieren auch beim Trocknen über concentrirter Schwefelsäure langsam Krystallwasser; doch war letzteres selbst bei mehrwöchentlicher Dauer des Trocknens nicht vollständig entwichen.

Zur Elementaranalyse wurden zwei, nur über Schwefelsäure getrocknete und demnach noch krystallwasserhaltige Präparate verwendet. Die dabei erhaltenen Resultate haben wir auf Grund der bei  $103-104^{\circ}$  ausgeführten Wasserbestimmungen in bekannter Weise auf die wasserfreie Substanz umgerechnet <sup>1)</sup>. Das Präparat A enthielt 0.30 pCt., das Präparat B 1.0 pCt. Asche. Das erstere wurde mit Bleichromat unter Vorlegung von Kupferoxyd im sogen. Bajonnetrohr, das zweite mit Kupferoxyd im beiderseitig offenen Rohr im Luft-, bezw. Sauerstoffstrom verbrannt.

<sup>1)</sup> Von der bei der Verbrennung im Ganzen erhaltenen Wasserquantität wurde die Krystallwassermenge abgezogen, der Rest auf Wasserstoff berechnet u. s. w.

Die Resultate, berechnet auf die wasser- und aschenfreie Substanz, waren folgende <sup>1)</sup>:

	A.		B.	
	1.	2.	1.	2.
C	42.79	43.11	43.19	42.59 pCt.
H	6.74	6.66	6.20	6.27 »
O	—	—	—	— »

Die aus diesen Analysen sich ableitenden Mittelzahlen entsprechen am besten der Formel  $C_{18}H_{32}O_{16}$  (oder einem Multiplum derselben)<sup>2)</sup>, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ verlangt	Die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ verlangt	Gefunden	
		A.	B.
C	43.64	42.86	42.95 42.89 pCt.
H	6.26	6.35	6.70 6.24 »
O	50.10	50.79	— — »

Für das krystallisirte Kohlenhydrat berechnet sich die Formel  $C_{18}H_{32}O_{16} + 3 H_2O$  (ber. 9.86, gef. 9.67 pCt. Krystallwasser) oder ein Multiplum derselben.

Dass der Kohlenstoffgehalt bei der Analyse im Durchschnitt ein wenig zu hoch, der Wasserstoffgehalt wenigstens für Präparat B ein wenig zu niedrig gefunden worden ist, lässt sich vielleicht durch die Annahme erklären, dass schon beim Trocknen des Kohlenhydrats bei 103—104° ein geringer Theil des Wassers abgegeben würde, welches vollständig bei 110—112° entwich. Wenn man den bei letzterer Temperatur erfolgenden Gewichtsverlust noch auf Rechnung von Krystallwasser setzt, so berechnet sich aus obigen Daten für das wasserfreie Product die Formel  $C_{36}H_{62}O_{31}$ . Dem krystallisirten Product würde dann die Formel  $C_{36}H_{62}O_{31} + 7 H_2O$  zu geben sein.

Zur Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens wurden drei Präparate des Kohlenhydrats benutzt; zwei davon waren amorph, das dritte krystallisirt. Es kamen wässrige Lösungen zur Verwendung, welche in 100 Theilen 9.0—9.5 Theile wasserfreie Substanz enthielten. Die in einem Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat ausgeführten Bestimmungen gaben folgende Resultate <sup>3)</sup>:

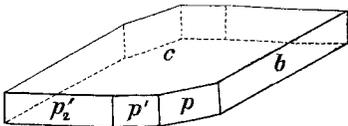
<sup>1)</sup> Hr. A. Likiernik, Assistent am agriculturechemischen Laboratorium, hatte die Gefälligkeit, die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen auszuführen.

<sup>2)</sup> Auch die Formel  $C_{24}H_{42}O_{21}$  dürfte vielleicht möglich sein. Die Ausführung einer Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult's Methode behalten wir uns vor.

<sup>3)</sup> Die Resultate sind berechnet für die bei 103—104° getrocknete aschenfreie Substanz.

Präparat I, amorph  $[\alpha]_D = +146.7^0$  (in 9 procentiger Lösung)  
 » II, » »  $= +148.8^0$  »  $9\frac{1}{2}$  » »  
 » III, krystallisirt »  $= +148.1^0$  » 9 » »

Die krystallographische Untersuchung des Kohlenhydrats wurde auf unsere Bitte durch Hrn. Dr. C. Schall in Zürich ausgeführt. Derselbe theilte uns über die Resultate Folgendes mit: »Die Krystalle erscheinen in sehr kleinen Individuen vollständig klar, nur ist die Aufwachsungsfläche immer matt und stellenweise corrodirt. Die übrigen Flächen glänzend, daneben geknickt und gestreift. Die Messungen ergaben zwei im äusseren Habitus verschiedene Formen, von denen die eine in der Figur dargestellt ist.



Krystallsystem: asymmetrisch?

$$\alpha = 88^0 41\frac{1}{2}', \beta = 92^0 32\frac{1}{2}',$$

$$\gamma = 153^0 43\frac{1}{2}'.$$

$$a : b : c = 0.7848 : 1 : ?$$

Beobachtete Formen:

$$c = 0P(001), b = \infty P_{\infty}(010), p = \infty P'(110),$$

$$p' = \infty P'(1\bar{1}0), p_2' = \infty P_2'(8\bar{9}0).$$

	Beobachtet	Berechnet	Grenzen der gemessenen Werthe
$e : b = (001) : (010) = 87^0 50'*$	—	—	$86^0 57' - 88^0 49'$
$p : b = (110) : (010) = 14^0 45'*$	—	—	$13^0 48' - 14^0 39'$
$p' : c = (1\bar{1}0) : (001) = 87^0 0'*$	—	—	—
$p' : p = (1\bar{1}0) : (110) = 60^0 59'*$	—	—	$59^0 28' - 61^0 21'$
$p : c = (110) : (001) = 87^0 55'$	—	$87^0 15\frac{1}{2}'$	—
$p_2' : b = (8\bar{9}0) : (010) = 88^0 51'$	—	$88^0 15\frac{1}{2}'$	$88^0 22' - 89^0 20'$
$p_2' : p' = (8\bar{9}0) : (1\bar{1}0) = 16^0 14'$	—	$15^0 59'$	$15^0 49' - 16^0 46'$
$p_2' : c = (8\bar{9}0) : (001) = 87^0 7'$	—	$87^0 33\frac{1}{2}'$	—
$p_2' : c = (\bar{8}90) : (001) = 93^0 23'$	—	$92^0 26\frac{1}{2}'$	$91^0 28' - 93^0 28'$

Habitus der Krystalle tafelartig nach c, welches stets mit einem Haufwerk sehr kleiner Krystalle besetzt erschien. Als Gegen- und Aufwachsungsfläche die einer Pyramide. Die zweite Form entsteht durch Aufwachsung nach einer Pyramidenfläche nahe parallel b oder  $p_2'$ . — Farblose doppelt brechende Krystalle. Auf b scheint eine Axe auszutreten; auf dieser Fläche und  $p_2'$  nahe den Kanten parallele Auslöschung im parallelen polarisirten Licht.«

Inversion der Stachyose.

Beim Erhitzen mit Mineralsäuren wird die Stachyose rasch invertirt. Dabei vermindert sich das Drehungsvermögen der Lösung sehr stark. Den Beweis dafür liefert der folgende Versuch: Wir

lösten 4.8868 g Stachyose (wasser- und aschenfrei) in 20 ccm 2procentiger Schwefelsäure und füllten die Flüssigkeit auf 50 ccm auf. 40 ccm davon wurden 2 Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt, dann mit etwas Bleiessig versetzt, auf 50 ccm gebracht und nun filtrirt. Das Filtrat drehte im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat  $36^\circ$  nach rechts. Diese Drehung ist nicht viel mehr als die Hälfte der ursprünglichen. Für die in der Flüssigkeit vorhandene Glycose berechnet sich aus vorstehender Bestimmung  $\alpha_D = +75^{01}$ .

Unter den Inversionsproducten der Stachyose findet sich Galactose vor. Dies wird durch folgende Versuche bewiesen: Ungefähr 30 g Stachyose wurden mit 1 L  $2\frac{1}{2}$  procentiger Schwefelsäure eine Stunde lang am Rückflusskühler im Sieden erhalten (längeres Erhitzen erwies sich als unnöthig, weil eine Verringerung des Drehungsvermögens dadurch nicht mehr bewirkt wurde). Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mittelst Barythydrats von der Schwefelsäure befreit, sodann in gelinder Wärme bis zum Syrup eingedunstet, der letztere in der Wärme mit 95 procentigem Weingeist extrahirt, der Extract über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen. Nach einigen Tagen begann die Ausscheidung von Krystallen. Als letztere sich nicht weiter zu vermehren schienen, wurden sie durch Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit, und sodann mehrmals aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Das so gewonnene Product besass das Drehungsvermögen der Galactose, wie folgender Versuch beweist: 1.993 g wurden in Wasser gelöst, die Lösung auf 20 ccm gebracht. Diese Flüssigkeit drehte im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparate bei  $17^\circ$  C.  $46.4^\circ$  nach rechts. Daraus berechnet sich  $\alpha_D = 80.55^\circ$ . Nach Meissl <sup>2)</sup> ist für Galactose in 10procentiger Lösung bei  $18^\circ$  C.  $\alpha_D = +80.51^\circ$ , nach Rindell <sup>3)</sup>  $= +80.91^\circ$ . Ferner bestimmten wir nach den von Tollens und Kent <sup>4)</sup> gegebenen Vorschriften die Schleimsäuremenge, welche unser Zucker bei der Oxydation mittelst Salpetersäure lieferte. Aus 1.674 g Zucker erhielten wir 1.2600 g = 75.3 pCt. Schleimsäure. Nach Tollens und seinen Schülern liefert Galactose 74—78 pCt. Schleimsäure. Diese Versuchsergebnisse beweisen, dass Galactose vorlag. Es sei noch erwähnt, dass unser Zucker auch im Aussehen mit Galactose anderer Herkunft übereinstimmte und sich wie diese nicht ganz leicht in kaltem Wasser auflöste.

<sup>1)</sup> Doch nur unter der Voraussetzung, dass die Inversion der Stachyose eine vollständige war, und dass demnach aus 504 Th. Stachyose 540 Th. Glycose sich gebildet hatten.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem., N. F., 22, 100.

<sup>3)</sup> Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 4, 170.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 223.

Ueber die Quantität, in welcher Galactose bei Inversion der Stachyose sich bildet, kann die bei Oxydation der letzteren Substanz erhaltene Schleimsäureausbeute Aufschluss geben. Drei Versuche, welche nach den von Tollens gegebenen Vorschriften ausgeführt wurden, gaben folgende Resultate:

- a) 1.5730 g wasser- und aschenfreie Substanz gaben 0.5788 g = 36.79 pCt. Schleimsäure.
- b) 3.7041 g wasser- und aschenfreie Substanz gaben 1.3700 g = 36.98 pCt. Schleimsäure.
- c) 2.478 g wasser- und aschenfreie Substanz gaben 0.944 g = 38.18 pCt. Schleimsäure.

Im Mittel gab die Stachyose demnach 37.32 pCt. Schleimsäure, also ungefähr ebensoviel wie der Milchzucker. Dies macht es sehr wahrscheinlich, dass die Hälfte des bei Inversion der Stachyose entstehenden Glycosegemenges aus Galactose besteht. Was für Inversionsproducte neben letzterer sich noch vorfinden, ist noch unentschieden, doch lässt sich sowohl aus den beim ersten Inversionsversuch, als auch aus den bei directer Untersuchung der nach dem Auskrystallisiren der Galactose übrig gebliebenen Mutterlauge erhaltenen Resultaten schliessen, dass noch eine nach rechts drehende Zuckerart vorhanden war.

Die Stachyose gehört nach ihren Eigenschaften zu denjenigen Kohlenhydraten, welche Tollens<sup>1)</sup> als krystallisirbare Polysaccharide bezeichnet. Er rechnet zu dieser Gruppe die Raffinose (Melitose), die Gentianose und das Lactosin. Dem letzteren ist die Stachyose ziemlich ähnlich; sie gleicht ihm insbesondere auch darin, dass höchst wahrscheinlich das bei ihrer Inversion entstehende Glycosegemenge zur Hälfte aus Galactose besteht. Doch hat man keinen Grund, die beiden Körper für identisch zu erklären. Abgesehen davon, dass die Elementarzusammensetzung derselben nicht die gleiche zu sein scheint, und dass das Lactosin sich beim Trocknen im Luftbade anders verhält als die Stachyose<sup>2)</sup>, liegt eine Verschiedenheit im Drehungsvermögen vor. Für das krystallisirte Lactosin wurde in 3 procentiger Lösung  $(\alpha)_D = +211.7^0$  gefunden, für das reine amorphe Lactosin je nach der Beschaffenheit der verwendeten Präparate  $(\alpha)_D = +168 - +190^0$ . Die Stachyose ist viel schwächer rechtsdrehend, wie aus den oben angegebenen Zahlen hervorgeht, und es sind zwischen dem Drehungsvermögen der krystallisirten und der

<sup>1)</sup> Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, S. 155.

<sup>2)</sup> Nach den vom Entdecker des Lactosins A. Meyer (diese Berichte XVII, 685) gemachten Angaben erleiden die Lactosinkrystalle bei  $110^0$  keinen grösseren Gewichtsverlust als bei  $100^0$ .

amorphen Stachyosepräparate nur ganz unwesentliche Differenzen hervorgetreten. Ein weiterer Unterschied scheint in der Beschaffenheit der neben Galactose noch entstehenden Inversionsproducte zu liegen; denn nach den bis jetzt vorliegenden Versuchsergebnissen geht das Drehungsvermögen einer Lactosinlösung beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure auf einen viel geringeren Betrag herunter, als dasjenige einer Stachyoselösung. Es liegen also Gründe genug vor, um die beiden Körper für verschieden zu erklären.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

**262. A. von Planta: Ueber einige stickstoffhaltige Bestandtheile der Wurzelknollen von *Stachys tuberosa*.**

(Eingegangen am 11. Juni.)

Gleichzeitig mit dem in der vorigen Mittheilung beschriebenen Kohlenhydrat wurden einige stickstoffhaltige Bestandtheile der Wurzelknollen von *Stachys tuberosa* untersucht. Es liess sich vermuthen, dass diese Knollen gleich denjenigen anderer Gewächse neben Eiweissstoffen andere organische Stickstoffverbindungen in beträchtlicher Quantität enthalten würden. Einige quantitative Bestimmungen, deren Ergebnisse früher von mir schon mitgetheilt worden sind<sup>1)</sup>, bestätigten die Richtigkeit dieser Vermuthung. Die qualitative Untersuchung zeigte, dass Glutamin, Tyrosin und eine durch Phosphorwolframsäure fällbare organische Base sich vorfanden.

Das Glutamin liess sich durch Ausfällen mittelst Mercurinitrats nach dem von E. Schulze und E. Bosshard<sup>2)</sup> beschriebenen Verfahren aus dem Saft der Knollen gewinnen. Ich erhielt es auf diesem Wege zuerst gemengt mit etwas Tyrosin, welches partiell in den durch das obige Reagens hervorgebrachten Niederschlag eingegangen war. Letzteres blieb zurück, als das Gemenge mit kaltem Wasser behandelt wurde. Durch Auflösen in verdünnter Ammoniakflüssigkeit und Ausfällen mittelst Salzsäure gereinigt, bildete es eine krystallinische

<sup>1)</sup> Landwirthschaftliche Versuchsstationen, 35, S. 478.

<sup>2)</sup> Diese Berichte, 16, 312, sowie Landwirthschaftliche Versuchsstationen, 29, 296. Während des Eindunstens der bei Zerlegung des Mercurinitrat-Niederschlags erhaltenen Glutaminlösung wurden von Zeit zu Zeit einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit zugefügt, wie es von E. Schulze (Journ. für prakt. Chem., N. F. 32, 438, Anm. 1) empfohlen ist.