

438. A. v. Planta und E. Schulze: Zur Kenntniss der Stachyose.

(Eingegangen am 12. August.)

Den Namen Stachyose gaben wir einem aus den Wurzelknollen von *Stachys tubrifera* von uns dargestellten krystallisirbaren Kohlenhydrat, dessen Zusammensetzung sich durch die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ oder ein Multiplum derselben ausdrücken lässt. Wie aus unserer ersten Mittheilung über die Stachyose¹⁾ sich ersehen lässt, ist dieselbe leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist; sie reducirt die Fehling'sche Flüssigkeit erst nachdem sie mit einer verdünnten Mineralsäure erhitzt worden ist. In wässriger Lösung ist sie stark rechtsdrehend ($[\alpha]_D$ wurde = + 148° gefunden). Bei der Oxydation durch Salpetersäure liefert sie Schleimsäure, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure ein Glucose-Gemenge, aus welchem Galactose isolirt werden kann; und zwar lässt sich aus dem bei der Oxydation erhaltenen Schleimsäure-Quantum schliessen, dass die Hälfte jenes Glucose-Gemenges aus Galactose besteht.

Bei Fortsetzung der Untersuchung war festzustellen, welche Glucosen bei der Inversion der Stachyose neben Galactose sich bilden. Die darüber von uns angestellten Versuche ergaben, dass neben Galactose noch Traubenzucker und Fruchtzucker entstehen. Der Nachweis für das Vorhandensein dieser letzteren beiden Zuckerarten wurde in folgender Weise geführt: Nachdem die Galactose aus der bei der Inversion²⁾ entstandenen Zuckerlösung so vollständig wie möglich auskrystallisirt war, blieb ein Syrup übrig, dessen wässrige Lösung rechtsdrehend war. Wir lösten einen Theil desselben in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.15, dunsteten die Flüssigkeit im Wasserbade ein, neutralisirten die durch Filtration von ungelöster Schleimsäure getrennte Lösung des Verdampfungsrückstands mit Kaliumcarbonat und dunsteten sie nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure zum Syrup ein. Der letztere lieferte, nachdem noch etwas Essigsäure zugefügt war, bald eine krystallinische Ausscheidung, welche durch Aufstreichen auf eine Thonplatte von der Mutterlauge befreit wurde. Beim Umkrystallisiren aus Wasser lieferte sie Krystalle, welche im Aussehen dem sauren zuckersauren Kalium glichen. Dieselben wurden wieder auf eine Thonplatte gebracht und zur Ent-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1692.

²⁾ Wie die Inversion ausgeführt wurde, ist aus unserer ersten Mittheilung zu ersehen. Wir erhitzen die Stachyose mit einem grossen Ueberschusse verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler, bis das Drehungsvermögen der Flüssigkeit sich nicht mehr verringerte.

fernung von etwa beigemengter Oxalsäure mit Wasser ausgewaschen, dann zur Darstellung des neutralen Silbersalzes verwendet¹⁾. Das letztere lieferte, nachdem es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet worden war, beim Glühen 50.98 pCt. Silber, während das zuckersaure Silber nach der Theorie 50.94 pCt. Silber enthält.

Den Rest des oben erwähnten Syrups erhitzen wir mit einer wässrigen Lösung von essigsäurem Phenylhydrazin eine halbe Stunde lang im Wasserbade. Das dabei erhaltene Osazon wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, zwischen Fließpapier abgepresst, dann mit Weingeist angerührt, wieder abfiltrirt und abgepresst, schliesslich aus 80procentigem Weingeist umkrystallisirt. Das so gewonnene Product schmolz bei 203^o 2); sein Schmelzpunkt stimmte also mit demjenigen des Glucosazons überein.

Die Entstehung von Zuckersäure und eines bei 203^o schmelzenden Osazons beweisen, dass unter den Inversionsproducten der Stachyose Traubenzucker sich vorfand.

Um zu prüfen, ob daneben auch Fruchtzucker (Lävulose) entstand, durften wir wegen der geringen Widerstandsfähigkeit dieser Zuckerart gegen Säuren die Stachyose nur kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure erhitzen³⁾. Wir konnten uns dabei nach den Versuchen richten, welche Tollens und Hädicke⁴⁾ zum gleichen Zweck mit Raffinose ausgeführt haben. Wir erhitzen 18 g Stachyose mit 150 ccm Wasser und 11 ccm Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.156 eine Stunde lang im Wasserbade auf 80^o. Die mittelst Baryumcarbonats entsäuerte Flüssigkeit wurde sodann eingedunstet, der Verdampfungsrückstand mehrmals mit absolutem Alkohol ausgekocht, der alkoholische Extract mit dem gleichen Volumen Aether vermischt, die ätherisch-alkoholische Lösung am folgenden Tage vom Ausgeschiedenen abgegossen und eingedunstet. Den Verdampfungsrückstand lösten wir in circa 10 ccm Wasser. Die Lösung drehte

¹⁾ Bei der Darstellung sowohl dieser Verbindung wie des sauren Kaliumsalzes befolgten wir die von Gans und Tollens (Ann. Chem. Pharm. 249, 218) gegebene Vorschrift.

²⁾ Da man nach den Angaben E. Fischer's rasch erhitzen muss, um bei der Schmelzpunktbestimmung der Osazone richtige Resultate zu erhalten, so verfahren wir in folgender Weise: Wir erhitzen das zur Aufnahme des Capillarröhrchens bestimmte Schwefelsäurebad auf 175—180^o, senkten dann das Capillarröhrchen mit der Substanz ein und liessen die Temperatur nun rasch bis zum Schmelzpunkt des Osazons steigen.

³⁾ Es ist anzunehmen, dass in der energisch mit Säure behandelten Zuckerlösung, in welcher wir Galactose und Traubenzucker nachwiesen, unzersetzt Fruchtzucker sich nicht mehr vorfand.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 308.

im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat im 100 mm-Rohr bei 20° C. 11.6° nach links. Der Zuckergehalt dieser Lösung kann nach dem specifischen Gewicht derselben ungefähr 8.5 pCt. betragen haben¹⁾; demnach berechnet sich für den in der Lösung enthaltenen Zucker $[\alpha]_D$ auf ungefähr -47°. Die für diese Bestimmung verwendete Lösung wurde sodann eingedunstet, der Verdampfungsrückstand wieder in Alkohol gelöst, die Lösung wieder mit Aether vermischet und dann ebenso behandelt, wie oben angegeben ist. Die dabei resultirende Zuckerlösung, deren Zuckergehalt nach dem specifischen Gewicht 3.8 pCt. betragen haben kann, drehte im 100 mm-Rohr bei 20° C 6.3° nach links. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = -55^\circ$.

Die im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnisse beweisen, dass bei der Inversion der Stachyose auch eine stark nach links drehende Zuckerart entsteht. Dass diese Zuckerart Fruchtzucker (Lävulose) ist, wird durch zwei Umstände bewiesen. Erstens gab dieselbe ein bei 205° schmelzendes Osazon²⁾ und zweitens lieferte sie beim Erhitzen mit Resorcin und concentrirter Salzsäure eine tiefrothe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten ein reichlicher dunkler Niederschlag ausschied; sie gab also diejenige Reaction, welche nach Selivanoff³⁾ dem Fruchtzucker eigen ist. Dass die von uns untersuchten Lösungen dieses Zuckers im Drehungsvermögen hinter Fruchtzucker-Lösungen zurückbleiben, erklärt sich daraus, dass es sehr schwierig ist, auf dem von uns eingeschlagenen Wege die rechtsdrehenden Glucosen vollständig aus den Lösungen zu entfernen; ferner aber ist es möglich, dass aus dem specifischen Gewicht dieser Lösungen für den Zuckergehalt zu hohe Zahlen sich ableiteten und dass demgemäss die Rechnung für $[\alpha]_D$ zu niedrige Werthe gab.

Eine Untersuchung der bei Inversion der Stachyose erhaltenen Producte auf Mannose gab ein ganz negatives Resultat. Auch das Vorhandensein einer Pentaglucose ist nicht anzunehmen; andernfalls müsste die Stachyose beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrothe Flüssigkeit geben.

Die Stachyose liefert also ebenso wie die Raffinose bei der Inversion ein Gemenge von Traubenzucker, Fruchtzucker und Galactose. Während man aber zu der Annahme berechtigt ist,

¹⁾ Berechnet nach Salomon's Tabelle (Journ. für prakt. Chemie, N. F. 28, 96), wobei vorausgesetzt ist, dass gleich concentrirte Traubenzucker- und Fruchtzucker-Lösungen die gleiche Dichte besitzen:

²⁾ Bei der Darstellung und Reinigung dieses Osazons, sowie bei der Bestimmung seines Schmelzpunktes wurde genau ebenso verfahren, wie oben für das aus dem Traubenzucker-haltigen Syrup dargestellte Osazon beschrieben worden ist.

³⁾ Diese Berichte XX, 181.

dass diese drei Zuckerarten sich aus der Raffinose zu gleichen Gewichtstheilen bilden, muss die Hälfte des bei Inversion der Stachyose entstehenden Glucose-Gemenges aus Galactose bestehen; denn die Stachyose liefert bei der Oxydation durch Salpetersäure 37—38 pCt. Schleimsäure¹⁾, während man aus Raffinose nur 22—23 pCt. dieser Säure erhielt. In Uebereinstimmung damit steht es, dass bei längerem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure das Drehungsvermögen der Raffinose auf $+21.5^{\circ}$ heruntergeht²⁾, dasjenige der Stachyose dagegen nur auf $+43^{\circ}$ ³⁾.

Während man sich also vorzustellen hat, dass in einem Molekül Raffinose eine Traubenzucker-Gruppe, eine Fruchtzucker-Gruppe und eine Galactose-Gruppe⁴⁾ enthalten sind, kann man die Annahme machen, dass in einem Molekül Stachyose drei Galactose-Gruppen entweder mit zwei Traubenzucker-Gruppen und einer Fruchtzucker-Gruppe oder aber mit einer Traubenzucker-Gruppe und zwei Fruchtzucker-Gruppen sich vereinigt haben.

¹⁾ Vergl. unsere erste Mittheilung, S. 1698. Wir haben dort die Resultate von drei Schleimsäure-Bestimmungen mitgetheilt; bei Ausführung dieser Bestimmungen wurden drei verschiedene Stachyose-Präparate verwendet. Im Mittel lieferte die Stachyose 37.3 pCt. ihres Gewichts an Schleimsäure. Da nun 504 Theile Stachyose bei der Inversion 540 Theilen Glucose geben, so würden, falls die Hälfte der Glucose Galactose ist und falls letztere 75 pCt. ihres Gewichts an Schleimsäure liefert, aus 100 Theilen Stachyose 40.2 Theile Schleimsäure entstehen können. Die Differenz des von uns erhaltenen Resultats von dieser Zahl kann für unbedeutend erklärt werden; denn die Schleimsäure-Ausbeute lässt sich überhaupt nur approximativ bestimmen.

²⁾ Nach Tollens und Hädicke (loc. cit.).

³⁾ Es liegt uns darüber folgender Versuch vor: Wir erhitzen 4.7226 g Stachyose (wasser- und aschenfrei in Rechnung gestellt) mit 50 ccm Wasser und 3.1 ccm Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1.156 $3\frac{1}{2}$ —4 Stunden lang im kochenden Wasserbade. Die Flüssigkeit wurde sodann zur Klärung und Entfärbung mit etwas Bleiessig versetzt und auf 65 ccm aufgefüllt; sie drehte nun im 200 mm-Rohr 19.7° S.-V. nach rechts ($[\alpha]_D = +46.9^{\circ}$). 50 ccm dieser Flüssigkeit wurden nun nach Zusatz von 2 ccm Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1.156 noch $1\frac{1}{2}$ Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt, dann wieder auf 50 ccm gebracht; diese Lösung drehte nun im 200 mm-Rohr 18° S.-V. nach rechts ($[\alpha]_D = +43^{\circ}$). Bei dem zweiten Erhitzen hatte die Drehung sich also nur noch um einen kleinen Betrag verringert. In unserer ersten Mittheilung haben wir einen Inversionsversuch beschrieben, in welchem die Stachyose nur 2 Stunden lang mit einer noch etwas geringeren Säure-Menge im Wasserbade erhitzt wurde; in diesem Versuch ist, wie aus vorstehenden Angaben hervorgeht, die Inversion keine vollständige gewesen.

⁴⁾ D. h. Atomgruppen, welche bei der Inversion der Stachyose in Traubenzucker, Fruchtzucker und Galactose übergehen.

Dieser Annahme würde aber eine Formel mit 36 Atomen Kohlenstoff, also z. B. die Formel $C_{36}H_{64}O_{32}$, entsprechen. Eine solche Formel könnte demgemäss für die Stachyose für wahrscheinlicher erklärt werden, als die Formel $C_{16}H_{32}O_{16}$ ¹⁾.

Da die Stachyose bei der Inversion drei Glucosen liefert, so kann sie, ebenso wie die Raffinose, als eine Triose bezeichnet werden ²⁾.

Zürich, im August 1891.

Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

439. A. Likiernik: Notiz über Lupeol.

(Eingegangen am 12. August.)

Nachdem ich meine Mittheilung über das Lupeol³⁾ schon publicirt hatte, kam mir die kurz vor der meinigen erschienene Abhandlung Vesterberg's⁴⁾ über das α - und β -Amyrin zu Gesicht. Das Lupeol kann als ein Homologes der Amyrine betrachtet werden; denn den letzteren kommt die empirische Formel $C_{30}H_{50}O$ zu, während man die Zusammensetzung des Lupeols durch die Formel $C_{26}H_{42}O$ ausdrücken kann. Die Verwandtschaft der Amyrine mit dem Lupeol giebt sich auch dadurch zu erkennen, dass nach einer gefälligen brieflichen Mittheilung des Herrn Vesterberg ihre chloroformische Lösung auf Zusatz von Essigsäure-Anhydrid und etwas concentrirter Schwefelsäure eine roth-violette Färbung annimmt — eine Reaction, welche auch das Lupeol giebt (vergl. meine Mittheilung über diesen Körper). Auch das Verhalten der Amyrine gegen Brom ist demjenigen des Lupeols analog; sie geben im Gegensatze zum Cholesterin mit Brom nicht Additions- sondern Substitutionsproducte.

¹⁾ Doch erhielten wir bei dem Versuche, das Moleculargewicht der Stachyose nach Raoult's Methode zu bestimmen, ein Resultat, welches auf die kleinere Formel stimmt. Wir können diesen Versuch aber nicht für entscheidend halten, da für denselben ein noch aschenhaltiges Stachyosepräparat verwendet werden musste.

²⁾ Ausführliche Mittheilungen über die bei der Untersuchung der Stachyose von uns erhaltenen Resultate sollen in den »Landwirthschaftlichen Versuchstationen« gemacht werden.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 183.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 3186.