

Wir sind mit dem weiteren Studium der Einwirkung von Propylaldehyd und einigen anderen Aldehyden der Fettreihe auf Orthodiamine beschäftigt.

Genf. Universitätslaboratorium.

585. E. Winterstein: Zur Kenntniss der Trehalose.

(Eingegangen am 23. December.)

Obgleich aus den von Mitscherlich¹⁾, Böning²⁾ und Maquenne³⁾ gemachten Angaben zu schliessen ist, dass die Trehalose bei der Inversion Traubenzucker liefert, so ist doch die Frage, ob die letztere Zuckerart das einzige Inversionsproduct der Trehalose ist, noch nicht mit Sicherheit entschieden worden⁴⁾.

Da ich bei Verarbeitung des Steinpilzes (*Boletus edulis*) im Besitz einer grösseren Quantität reiner Trehalose gelangte, so habe ich mich veranlasst gesehen, obige Frage einer experimentellen Prüfung zu unterziehen. Die dabei erhaltenen Resultate theile ich im Folgenden in aller Kürze mit.

Da nach den von mehreren Autoren gemachten Angaben die Trehalose viel schwerer invertirbar ist, als ähnliche Kohlenhydrate, und da demnach den Inversionsproducten leicht etwas unveränderter Trehalose beigemischt sein kann, so musste ich es als meine erste Aufgabe betrachten, festzustellen, wie lange man Trehalose mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bestimmter Concentration erhitzen muss, um ihrer vollständigen Inversion sicher zu sein. Ich gelangte dabei zu dem Schluss, dass 6stündiges Erhitzen mit 5procentiger Schwefelsäure erforderlich ist, um jenes Ziel zu erreichen; bei längerem Erhitzen mit dem gleichen Säurequantum nahm die Menge der reducirenden Glucose nicht mehr zu⁵⁾.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 73, 65.

²⁾ Inaugural-Dissertation. Dorpat 1888. »Untersuchungen des Inversionsproductes der Trehalose.«

³⁾ Diese Berichte 24, 554, Referat.

⁴⁾ Maquenne hat allerdings aus der Osazonmenge, welche das Inversionsproduct der Trehalose beim Erhitzen mit essigsauerm Phenylhydrazin liefert, lediglich (Dextrose) den Schluss gezogen, dass dieses Inversionsproduct Glucose sei, doch kann dieser Schluss nur unter der Voraussetzung, dass nicht neben der Dextrose eine bisher unbekannte, ähnliche Zuckerart entsteht, als einwurfsfrei bezeichnet werden. Compt. rend. 112, 947.

⁵⁾ Ich erhielt unter diesen Versuchsbedingungen 94.45 pCt. Dextrose.

Ich erhitzte nun 70 g reiner Trehalose¹⁾ mit 2 L 5 procentiger Schwefelsäure 6 Stunden am Rückflusskühler; die Lösung wurde mittelst Barythydrats von der Säure befreit, und die farblose Flüssigkeit bei gelinder Wärme eingedunstet. Ich erhielt auf diese Weise einen hellgelb gefärbten Syrup, welcher nach 24 Stunden Krystalle abzusetzen begann; nach Verlauf einer Woche hatte er sich in eine feste Krystallmasse verwandelt. Diese Krystalle, deren Quantität ungefähr 65 g betrug, wurden mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge 95 procentigen Alkohols ausgekocht, der weingeistige Auszug nach dem Erkalten von dem dickflüssigen Syrup abgessogen und zur Krystallisation gebracht. In derselben Weise bereitete ich noch drei alkoholische Lösungen; nach dem letzten Auskochen blieb noch ein syrupöser Rückstand, der nur noch einige Gramm Zucker enthielt. Alle die vier Extracte lieferten beim Verdunsten über Schwefelsäure Krystalle.

Ich untersuchte nun zunächst die vier Krystallfractionen ohne sie von der Mutterlauge abzupressen und ohne sie noch einmal umzukrystallisiren. Die Quantitäten dieser Fractionen differirten stark, da ich beim Auskochen nicht gleichviel Weingeist zur Anwendung brachte; die erste Fraction wog ungefähr 10 g, die zweite 35 g, die dritte 8 g, die vierte 10 g.

Alle 4 Fractionen lieferten bei der Oxydation mit Salpetersäure Zuckersäure, welche durch Ueberführung in das Silbersalz und Bestimmung des Silbergehaltes im letzteren identificirt wurde. Auch liessen sich alle 4 Krystallfractionen in wässriger Lösung durch Hefe in Gährung versetzen und lieferten dabei ungefähr die gleiche Gasmenge wie Traubenzucker²⁾; beim Erhitzen mit essigsauerm Phenylhydrazin lieferten die 4 Krystallisationen Osazone, welche bei 200—203° schmolzen; bei der Untersuchung im Polarisationsapparat ergaben sich für die 4 Krystallfractionen in ungefähr 10 procentiger wässriger Lösung für das specifische Drehungsvermögen folgende Zahlen³⁾:

Fraction	I	+ 46.6°
»	II	+ 52.7°
»	III	+ 53.8°
»	IV	+ 44.9°

Es ist hier zunächst darauf aufmerksam zu machen, dass Krystallisation II, deren Quantität mehr als die Hälfte der ganzen

¹⁾ Das hierzu benutzte Präparat war wiederholt aus Wasser und Weingeist umkrystallisirt worden und stellte grosse, gut ausgebildete, farblose, glasglänzende Krystalle dar.

²⁾ Die Zahlen beziehen sich auf wasserfreie Substanz. Das anfängliche Drehungsvermögen war grösser, es war also Birotation vorhanden.

³⁾ Der Versuch wurde nach den von Stone und Tollens, *Annalen* 249, 259 gegebenen Vorschriften ausgeführt.

Krystallmasse betrug, ein Drehungsvermögen zeigt, welches mit demjenigen des Traubenzuckers genau übereinstimmt. Die Fraction III zeigte ein etwas höheres, die Fractionen I und IV ein etwas geringeres Drehungsvermögen; doch sind die Differenzen nicht so gross, dass sie nicht auf das Vorhandensein geringer Mengen von Nebenproducten zurückgeführt werden könnten.

Die im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnisse sprechen schon dafür, dass Traubenzucker das einzige Inversionsproduct der Trehalose ist.

Ich krystallisirte nun die erste und zweite Fraction der in obigen Versuchen erhaltenen Krystalle aus Weingeist um, wobei ich sie wieder in mehrere Krystallisationen zerlegte. Die durch Abpressen von der Mutterlauge getrennten und sorgfältig getrockneten Präparate gaben bei der Untersuchung im Polarisationsapparate folgende Resultate:

Präparat I	+ 50.72°	in 4 proc. Lösung.
» II	+ 49.60°	in 10 proc. Lösung.
» III	+ 52.05°	in 11 proc. Lösung.
» IV	+ 50.19°	in 7 proc. Lösung.

Die Zahlen liegen den für das Drehungsvermögen des Traubenzuckers angegebenen sehr nahe, und besonders sei noch hervorgehoben, dass keins der Präparate ein Drehungsvermögen zeigte, welches höher als dasjenige des Traubenzuckers ist. Ferner bestimmte ich bei Fraction II (vergl. oben) die Ausbeute an zuckersaurem Silber; ich erhielt hierbei aus 5 g Substanz 1.210 g des genannten Salzes; bei ganz gleichem Verfahren lieferten mir 5 g reiner Traubenzucker im Mittel 1.100 g. Eine Thatsache, welche im Verein mit den oben angeführten Versuchsergebnissen beweist, dass die Fraction II, deren Quantität mehr als die Hälfte der bei Inversion gewonnenen Krystalle ausmachte, aus Traubenzucker bestand.

Dass Fraction I, deren Drehungsvermögen anfänglich nur + 46° gefunden war, der Hauptsache nach auch aus Traubenzucker bestand, geht aus dem Umstande hervor, dass bei dem Umkrystallisiren Präparate erhalten wurden, deren specifisches Drehungsvermögen mit den für Traubenzucker angegebenen Zahlen beinahe übereinstimmt. Dass Product III und IV, welche nur einen kleinen Theil des bei Inversion gewonnenen Productes ausmachten, im Wesentlichen aus Traubenzucker bestand, beweist die Gährfähigkeit derselben mit Hefe, die Bildung von Zuckersäure bei der Oxydation und der Schmelzpunkt

¹⁾ Das specifische Drehungsvermögen reiner Dextrose beträgt in 10procentiger wässriger Lösung + 52.74°, in verdünnter Lösung etwas weniger. Bekanntlich aber erhält man ganz reine Dextrose nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aethyl- beziehungsweise Methylalkohol.

der daraus erhaltenen Osazone. Dass in denselben neben Traubenzucker geringe Mengen von Reversions- oder Zersetzungsproducten sich vorfanden, kann als wahrscheinlich angenommen werden, dafür spricht auch die gelbe Farbe der wässrigen Lösungen dieser Krystallfractionen.

Endlich habe ich noch folgenden Versuch angestellt: 5 g reiner Trehalose wurden mit 200 ccm 5procentiger Schwefelsäure 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die vermittelst Barythydrat von der Schwefelsäure befreite Flüssigkeit dunstete ich vorsichtig zum Syrup ein und oxydirte denselben mit Salpetersäure; aus dem Oxydationsproduct wurde das Kaliumsalz dargestellt und das letztere in das Silbersalz übergeführt. Ich erhielt auf diese Weise aus 5 g Trehalose 1.1 g zuckersaures Silber, also ungefähr diejenige Quantität, welche entstehen musste unter der Annahme, dass Traubenzucker das einzige Inversionsproduct der Trehalose ist.

Hält man alle die mitgetheilten Thatsachen zusammen, so kann man nicht daran zweifeln, dass aus der Trehalose bei der Inversion keine andere Glucose als Traubenzucker entsteht¹⁾. Im völligen Einklang damit steht auch die Thatsache, dass ich bei Prüfung auf Galactose, Mannose und Pentosen völlig negative Resultate erhielt.

Wenn nun andere Versuchsansteller bei Inversion der Trehalose Producte erhielten²⁾, welche stärker als Traubenzucker drehten, so ist dies darauf zurückzuführen, dass diesen Producten noch unveränderte Trehalose beigemischt war, wie auch schon von Böning vermuthet worden ist³⁾. Auch ich erhielt bei nur 5stündigem Kochen mit 3procentiger Schwefelsäure Krystalle, deren specifische Drehung in 10procentiger Lösung $+59^{\circ}$ war und selbst nach mehrfachem Umkrystallisiren zeigte dasselbe noch ein specifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +55^{\circ}$. Ich habe auch noch das Moleculargewicht nach Raoult'scher Methode vermittelst des Beckmann'schen Apparats bestimmt und Zahlen erhalten, welche ebenso wie diejenigen von Maquenne erhaltenen auf die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ stimmen⁴⁾.

Die Trehalose gleicht demnach in einigen Punkten der Maltose: sie hat dasselbe Moleculargewicht und giebt bei der Inversion ebenfalls nur Traubenzucker. Sie unterscheidet sich von der Maltose dadurch, dass sie die Fehling'sche Lösung nicht direct reducirt und beim Erhitzen mit essigsauerm Phenylhydrazin kein Osazon liefert. Diese Verschiedenheit im Verhalten muss auf eine Verschiedenheit der Con-

¹⁾ Abgesehen von geringen Mengen der oben erwähnten Nebenproducte.

²⁾ G. Apping, Inaugural-Dissertation Dorpat. Untersuchungen über Trehalamanna.

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Für diese Bestimmung verwendete ich völlig reine, aschenfreie Substanz.

stitution zurückgeführt werden, und es ist wohl sehr wahrscheinlich, dass bei der Bildung der Trehalose aus zwei Dextrose-Molekülen die beiden Aldehydgruppen durch Anhydridbildung verändert sind, während in der Maltose eine Aldehydgruppe erhalten ist.

Zürich. Agricultur-chem. Laboratorium des Polytechnicums.

586. E. Winterstein: Ueber ein im Steinpilz (*Boletus edulis*) enthaltenes Kohlenhydrat.

(Eingegangen am 23. December.)

Neben der Trehalose fand ich im Steinpilz ein Kohlenhydrat, welches eigenthümliche Eigenschaften besitzt, und über welches ich daher in aller Kürze berichten möchte¹⁾. Die Darstellung geschah in folgender Weise: der äusserst fein gemahlene Pilz wurde mit Aether entfettet, mehrere Male mit 90procentigem Alkohol ausgekocht, darauf mit Wasser in der Kälte wiederholt ausgewaschen und zuletzt zur möglichst vollständigen Entfernung der Proteinstoffe mit kalter $\frac{1}{2}$ bis 1procentiger Kalilauge behandelt; nachdem das Alkali durch Auswaschen mit Wasser vollständig entfernt worden war, kochte ich den bei dieser Verarbeitung verbliebenen Rückstand mit $2\frac{1}{2}$ procentiger Schwefelsäure einige Stunden; es bildete sich hierbei nach einiger Zeit eine dickflüssige, schleimige Lösung, die beim Erkalten zu einer Gallerte gestand. Um nun die Substanz, welche diese Erscheinung bedingte, vom ungelösten Theil des Rückstands zu trennen, verdünnte ich die Flüssigkeit stark mit Wasser, goss sie noch warm auf ein Seihtuch und engte das Filtrat auf dem Wasserbade ein; durch vorsichtiges Zufließenlassen von 90—95 pCt. Alkohol zu der concentrirten Flüssigkeit bewirkte ich die Ausscheidung der Gallerte, welche sich nach einigem Stehen auf der Oberfläche ansammelte und leicht von der Flüssigkeit getrennt werden konnte. Diese Gallerte wurde nun behufs Entfernung der Schwefelsäure mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, darauf mit absolutem Alkohol und Aether behandelt und im Exsiccator getrocknet. Das so gewonnene Product stellt eine weisse bis hellgelbe, amorphe, feinfasrige Masse dar, welche sich allmählich in 5procentiger Kalilauge löst. Blei-, Zink- oder Aluminiumsalze fallen aus dieser Lösung keine Gallerte, wohl aber Alkohol; in Kupferoxydammoniak ist sie nicht löslich. Verdünnte Schwefelsäure bildet bei längerem Kochen eine schleimige Lösung und bewirkt nur

¹⁾ Es ist möglich, dass dieses Kohlenhydrat einen Bestandtheil der gelatinösen Pilzmembranen ausmacht, welche nach der Ansicht de Bary's (vergl. Morphologie und Biologie der Pilze, S. 10) aus der Cellulose nahe stehenden Kohlenhydraten besteht.