

Betrachtet man die in der Destillationstabelle angeführten Säurezahlen und Jodzahlen der Fractionen, so ersieht man sofort, dass besonders die höheren Fractionen beträchtliche Mengen stärker ungesättigter Fettsäuren enthalten müssen; wegen Zeitmangel konnte indessen auf ein näheres Studium derselben nicht eingegangen werden.

565. **A. D. Maurenbrecher und B. Tollens: Untersuchungen über die Kohlenhydrate des Cacaos<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 9. October 1906.)

1. Allgemeines.

Trotz der grossen Zahl von Untersuchungen, welche über den Cacao ausgeführt sind, schien es uns interessant zu sein, die Kohlenhydrate der Cacaobohnen und Früchte einer Untersuchung zu unterwerfen, da die vorhandenen Arbeiten besonders das Fett des Cacaos, das Theobromin, sowie allenfalls die Stärke und die Kohlenhydrate des Cacaos im allgemeinen, aber weniger die einzelnen im Cacao vorhandenen Kohlenhydrate berücksichtigt haben<sup>2)</sup>.

Wir haben nach einem nicht weiter fortgesetzten Versuche, in Wasser lösliche Kohlenhydrate aus dem Cacao durch directe Krystallisation zu erhalten, unser Augenmerk besonders der Hydrolyse der von Fett befreiten Cacaobohnen zugewandt, um die der Hydrolyse zugänglichen, »Hemicellulosen« in Lösung zu bringen, und die entstehenden Glykosen auf ihre Natur zu prüfen.

Es ist uns gelungen, auf diese Weise aus den von ihren dünnen Häuten, den sogenannten Cacaoschalen, betreiten Cacaobohnen *l*-Arabinose, *d*-Galactose, *d*-Glucose bestimmt, und Xylose mit Wahrscheinlichkeit zu erhalten; in den Producten aus Cacaoschalen gelang es, Arabinose, Galactose und Glucose, sowie wahrscheinlich Xylose nachzuweisen, und ebenso in den äusseren dicken Schalen der Cacaofrüchte Arabinose und Galactose.

<sup>1)</sup> Von B. Tollens mitgeteilter Auszug aus der Dissertation von Dr. A. D. Maurenbrecher, Göttingen 1906, und einer ausführlicheren, in der Zeitschrift des Vereins der deutschen Zuckerindustrie erscheinenden Abhandlung.

<sup>2)</sup> S. König, Chemie der menschlichen Nahrungsmittel, 3. Aufl., 2. Bd., S. 1101. Czapek, Biochemie der Pflanzen, 1905, und sonstige in der Dissertation befindliche Notizen.

Aus dem Fett der Cacaobohnen, der Cacaobutter, gelang es, ein Phytosterin zu gewinnen.

## 2. Experimentelles.

Die Cacaobohnen wurden von dem Vater des Einen von uns aus Java geschickt; dorthier stammten auch einige Sendungen frischer ganzer Früchte, welche, mit Wachs überzogen und in mit Formaldehyd getränktem Material eingepackt z. Th. hier gut angekommen sind.

### a) Cacaobohnen.

Die Bohnen wurden mit der Hand von ihren dünnen Schalen befreit, dann in einer Mühle zerkleinert und in Portionen von je 100 g in einem grossen Soxhlet'schen Apparate durch 6 Stunden langes Extrahiren mit Aether von Fett befreit.

Einige Destillationen mit Salzsäure von 1.06 spec. Gew. und Fällungen des entstandenen Furfurols mit Phloroglucin gaben für die nicht entfetteten Bohnen 2.25 pCt. Pentosan<sup>1)</sup> und für das entfettete Pulver 5.51 pCt. Pentosan.

Das entfettete Pulver gab mit Wasser und mit verdünntem Alkohol Flüssigkeiten, welche direct nur wenig Reduction gegen Fehling'sche Lösung zeigten; diese wurde zwar etwas grösser, als die Flüssigkeiten mit etwas Salzsäure erwärmt waren, blieb aber doch unbedeutend.

Es gelang auch nicht, durch Verdunstung der noch z. Th. durch Bleiessig gereinigten Flüssigkeiten Krystalle zu erzielen. Jedenfalls ist der Gehalt an löslichem Zucker nicht bedeutend.

Der alkoholische Auszug zeigte geringe Linksdrehung (Fructose, Invertzucker, Rohrzucker?).

Die Hydrolysen des entfetteten Cacaopulvers wurden mit 3-, 4-, 5- und 6-procentiger Schwefelsäure versucht, und hier hat sich 4-procentige Säure als am geeignetsten gezeigt.

Je 500 g entfettetes Cacaopulver wurden mit der siebenfachen Menge 4-procentiger Schwefelsäure (3360 ccm Wasser mit 140 g concentrirter reiner Schwefelsäure) im siedenden Wasserbade in einem Porzellantopfe 8 Stunden lang erhitzt, dann wurde auf die übliche Weise mit Calciumcarbonat gesättigt, abgepresst und die Flüssigkeit eingedampft.

Mit 80-procentigem und nachher 95-procentigem Alkohol wurden Gyps, Magnesiumsalze und Gummi möglichst beseitigt.

<sup>1)</sup> Die genauen analytischen Zahlen unserer Bestimmungen finden sich in der Dissertation. Dekker fand für nicht entfettete Cacaobohnen 2.17—2.41 pCt. Pentosan (Chem. Centralbl. 1902, II, 1218).

Die schliesslich erhaltenen Syrupe, welche theilweise noch mit Bleiessig von Fällbarem befreit waren, gaben zuerst Nadelchen, welche sich als Theobromin erwiesen, dann andere Krystalle, welche nach einigen Bestimmungen aus ameisensaurem und milchsaurem Magnesium bestanden, aber es schieden sich trotz der Impfung von Pröbchen mit verschiedenen Zuckerarten<sup>1)</sup> keine Krystalle von Glykosenarten ab; höchstens schienen sich die eingepfiffen Spuren von Arabinose-Krystallen etwas zu vermehren.

Wir suchten demzufolge mit Hydrazinen Fällungen zu erzielen, und wandten znerst das von Neuberg empfohlene Fällungsmittel für Arabinose, das Diphenylhydrazin an.

10 g des Syrups, 40 g Wasser, 40 g Alkohol von 95° Tr. 4 g Diphenylhydrazin, 2 g Essigsäure wurden  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und gaben ein Hydrazon, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren  $2\frac{1}{2}$  g wog und bei 204—205°, d. h. dem richtigen Schmelzpunkt des *l*-Arabinose-Diphenylhydrazons<sup>2)</sup>, schmolz. Es wurde nach Ruff und Ollendorff mit Formaldehyd erhitzt, hierauf wurde mit Aether ausgeschüttelt, welcher das Formaldehyd-Hydrazon (s. die zweitfolgende Abhandlung) löste, und die wässrige Flüssigkeit eingedunstet. Sie krystallisirte nach dem Impfen mit einer Spur Arabinose schnell, und der zwei Mal umkrystallisirte Zucker zeigte  $[\alpha]_D = +102.7^\circ$ , war also *l*-Arabinose<sup>3)</sup>.

Aus der vom Arabinose-Hydrazon abgesogenen Flüssigkeit erhielten wir nach der Beseitigung des etwa überschüssigen Diphenylhydrazins durch Ausschütteln der mit Baryt alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Aether, und dem Reinigen mit Schwefelsäure und Blutkohle durch Erwärmen mit Methyl-phenyl-hydrazin und 50-procentigem Alkohol etwas eines nach dem Umkrystallisiren weissen, seideglänzenden Hydrazons von 189—190° Schmp. Hiernach und nach dem analogen Verhalten der Syrupe aus den Cacaoschalen (s. u.) halten wir dies Hydrazon für Galactose-Methyl-phenyl-hydrazon.

Die abgesogene Flüssigkeit enthielt, wie die Probe mit Phloroglucin und Salzsäure ergab, keine Pentose; sie gab mit Phenylhydrazin in der Kälte keine baldige Abscheidung, nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden aber hatte sich ein nach dem Umkrystallisiren bei 194—195° schmelzendes Hydrazon (Galactose-Phenylhydrazon oder vielleicht auch Mannose-Phenylhydrazon) abgeschieden, und als wir jetzt das Filtrat im Wasserbade erhitzen, schied sich eine beträchtliche Menge eines bei 206° schmelzenden gelben Osazons ab.

<sup>1)</sup> Siehe Widtsoe und Tollens, diese Berichte 33, 135, Anm. 2 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 500 [1905]

Siehe die näheren Daten in der ausführlichen Abhandlung.

Augenscheinlich ist dies Glykosazon gewesen, und es muss aus Glucose entstanden sein, denn Fructose kann in einer 8 Stunden mit Schwefelsäure gekochten Flüssigkeit nicht mehr vorhanden sein, und bemerkliche Mengen Mannose würden sich vor dem Erhitzen als Hydrazon abgeschieden haben. Diese Glucose wird zum grossen Theil aus der Stärke des Cacao entstanden sein.

In dem Producte der Hydrolyse der Cacaobohnen sind also *l*-Arabinose, *d*-Galactose und Glucose gefunden, und ferner ist mit Wahrscheinlichkeit die Abwesenheit von Xylose nachgewiesen.

#### b) Cacaoschalen.

In den von den Bohnen getrennten dünnen Schalen sind Pentosane enthalten, und 2 Destillationsversuche gaben resp. 9.09 und 9.02 pCt. derselben, während Dekker<sup>1)</sup> in Cacaoschalen verschiedener Herkunft 8.18–9.63 pCt. Pentosan gefunden hat.

Zur Hydrolyse wurden je 500 g der gemahlene Schalen 8 Stunden lang mit 3½ Liter 4-proc. Schwefelsäure erhitzt. Die Flüssigkeit wurde ähnlich, wie dies bei den Cacaobohnen beschrieben ist, verarbeitet und gereinigt.

Aus den Syrupen waren direct keine Krystalle zu erhalten, aber mit Diphenylhydrazin schied sich eine beträchtliche Menge schon nach einmaligem Umkrystallisiren bei 204–205° schmelzenden Hydrazons ab, aus welchem *l*-Arabinose von  $(\alpha)_D = +102.1^\circ$  gewonnen wurde.

Methyl-phenyl-hydrazin gab ebenfalls eine erhebliche Menge eines Hydrazons, von welchem 1 g, mit Formaldehyd zersetzt, *d*-Galactose von  $[\alpha]_D = +78.9^\circ$  lieferte, aus welcher durch Oxidation mit Salpetersäure von 1.15 spec. Gew. bei 215–217° schmelzende Schleimsäure erhalten wurde.

Das Filtrat vom Galactose-Methylphenylhydrazon endlich gab beim Erhitzen mit Phenylhydrazinacetat eine kleine Menge Glykosazon.

In einer anderen Menge dieses Filtrats war mit Phloroglucin und Salzsäure noch die Pentosanreaction hervorzurufen, sodass ausser der schon abgeschiedenen Arabinose noch eine andere Pentose, wahrscheinlich Xylose, vorhanden sein musste; doch gelang es uns nicht, diese zu krystallisiren oder näher zu charakterisiren.

Die Cacaoschalen haben also *l*-Arabinose, *d*-Galactose, Glucose und vielleicht Xylose geliefert.

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1902, II, 1218.

## c) Cacaofrüchte.

Vier dieser in gutem Zustande angekommenen Früchte im Gewicht von etwa 1.5 kg wurden verarbeitet. Nach Entfernung der Samen wurden die Früchte sammt dem Fruchtfleisch zerschnitten, getrocknet und gemahlen, wobei 150 g hinterblieben.

5 g des Pulvers lieferten beim Kochen mit Wasser eine kleisterartige Masse, welche Fehling'sche Lösung nicht direct, wohl aber schwach nach dem Erwärmen mit etwas Salzsäure reducirte. Als der Rest des Pulvers mit 6-proc. Schwefelsäure hydrolysirt wurde, ergaben sich auf die gewöhnliche Weise Syrupe, in welchen Diphenylhydrazin ein bei 204—205° schmelzendes Hydrazon, und Methyl-phenyl-hydrazin ein bei 189—190° schmelzendes Hydrazon gaben.

Es waren demzufolge aus den Cacaofrüchten dieselben Zuckerarten, nämlich Arabinose und Galactose, erhalten worden, wie aus den Cacaobohnen und deren Schalen, und in allen drei Substanzen sind Araban und Galactan enthalten.

## d) Cacaobutter.

Das beim Extrahiren der Cacaobohnen erhaltene Fett haben wir auf Cholesterinkörper untersucht.

Zu diesem Zweck haben wir nicht, wie sonst üblich, das ganze Fett verseift, sondern vorher gesucht, die in Alkohol viel leichter als das Fett löslichen Stoffe durch Schütteln der geschmolzenen Cacaobutter mit Alkohol in dem Letzteren zu concentriren.

Je 500 g Cacaobutter wurden bei 50—60° längere Zeit mit 250 ccm Alkohol von 95° Tr. geschüttelt; nach dem Erkalten wurde der Alkohol von dem wieder erstarrten Fett abgossen, und diese Extraction wurde noch dreimal mit frischem Alkohol wiederholt.

Die vereinigten und filtrirten Auszüge wurden durch Destillation von Alkohol befreit, und der Rückstand wurde mit alkoholischem Kali verseift. Die Seife wurde aufgelöst und mit Aether ausgeschüttelt.

Der Schütteläther wurde abdestillirt und hinterliess eine krystalinische Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmp. 137° aufwies. Diese Krystalle zeigten die specifische Drehung  $[\alpha]_D = -33.5^\circ$ , denn eine Lösung von 0.113 g in Chloroform zu 10 ccm bewirkte im 100 mm-Rohr des Quarzkeil-Apparates eine Linksdrehung von 1.1 Skalentheilen.

Die Substanz zeigte die Reactionen der Cholesterinkörper, denn mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure entstand eine erst blaue, dann grüne Färbung, und eine Lösung in Chloroform

färbte sich auf Zusatz von Schwefelsäure von 1.76 spec. Gewicht weinroth.

Nach dem Schmelzpunkt ist die Substanz Phytosterin, für welches 133—137° angegeben werden, und nicht Cholesterin, dessen Schmp. 146.5° ist<sup>1)</sup>; nun aber zeigte die Substanz aus Cacao-butter aber auch die von Dora Rauchwenger und C. Neuberg<sup>2)</sup> gefundene Reaction, welche nicht dem Phytosterin, sondern dem Cholesterin zukommen soll, denn als ein wenig der Substanz sammt einem stecknadelkopfgrossen Stückchen Rhamnose in 1.5 ccm absolutem Alkohol gelöst und vorsichtig concentrirte Schwefelsäure dazu gefügt wurde, färbte sich die Berührungsstelle und nachher die ganze Flüssigkeit himbeerroth, und sie zeigte nach dem Verdünnen mit Alkohol im Spectroskop einen schmalen Streifen im Gelb und einen breiteren zwischen Grün und Blau.

Ob unserem Phytosterin noch etwas Cholesterin angehangen hat, wagen wir nicht zu entscheiden.

#### 566. A. D. Maurenbrecher und B. Tollens: Ueber den Thee<sup>3)</sup>.

(Eingegangen am 9. October 1906.)

Eine grössere Menge Java-Thee (von *Thea assamica*) haben wir auf die bei dem Cacao beschriebene Weise untersucht.

##### a) Pentosan-Bestimmung.

Erhalten wurde soviel Furfurol, wie 5.02 und 4.88 pCt. Pentosan entspricht, und der Thee hielt also, da 11.60 pCt. als Wassergehalt gefunden wurden, in der Trockensubstanz im Mittel 5.60 pCt. Pentosan.

##### b) Wasser-Extraction.

Ein aus 700 g Thee mit 6 L Wasser nach 2-stündigem Kochen erhaltener und abgepresster Auszug lieferte nach dem Eindampfen und Reinigen — zuerst mit Alkohol, welcher Gummi etc. abschied, und dann mit Bleiessig — einen Syrup, welcher noch viel Unorganisches enthielt, und aus welchem viel Caffeïn (Theïn) krystallisirte.

Das Caffeïn wurde abgesogen und aus der Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Chloroform entfernt.

<sup>1)</sup> E. Schulze und E. Winterstein, Zeitschr. für physiol. Chem. 43, 316.

<sup>2)</sup> Salkowski, Festschrift. Sep.-Abdruck.

<sup>3)</sup> S. Anm. 1 (S. 3576) zu der vorhergehenden Abhandlung.