

## Ueber ein neues Kohlehydrat.

von O. Schmiedeberg.

(Der Redaction zugegangen am 30. Januar.)

In der Zwiebel der *Urginea Scilla* Steinh. findet sich in reichlicher Menge ein dem Dextrin und zwar dem Achroodextrin von Nägeli und Brücke in seinen äusseren Eigenschaften sehr ähnliches Kohlehydrat, welches indess die Ebene des polarisirten Lichtes nach links dreht und beim Erwärmen mit verdünnten Säuren nicht wie jener Abkömmling der Stärke Dextrose, sondern einen linksdrehenden Zucker giebt, der zum grössten Theil aus Levulose besteht. Dieses Kohlehydrat kann daher füglich Sinistrin genannt werden, eine Bezeichnung, die zwar nicht weniger trivial als die seines rechtsdrehenden Vorbildes ist, indess unmittelbar eine Reihe von Vorstellungen über solche Eigenschaften der Substanz erweckt, die denen des Dextrins gleichartig oder entgegengesetzt sind.

Das Sinistrin ist jedenfalls bei den von verschiedenen Seiten ausgeführten Untersuchungen über den pharmakologisch wirksamen Bestandtheil der Meerzwiebel bemerkt, aber stets als Gummi aufgefasst worden. Letzteres wird daher in den Handbüchern der Arzneimittellehre und Pharmakognosie als Bestandtheil der *Scilla* aufgeführt. Gummi, Schleim oder auch wohl Pectinstoff ist bekanntlich die übliche Bezeichnung für die in den Pflanzen enthaltenen amorphen, in Wasser quellbaren oder löslichen und aus diesen Lösungen durch Alkohol fällbaren stickstofffreien Stoffe, die nur in wenigen Fällen etwas genauer untersucht sind, weil sie wegen ihrer untergeordneten Bedeutung in pflanzenphysiologischer und ihrer geringen Wichtigkeit in praktischer

Hinsicht sich keiner grossen Beachtung zu erfreuen haben und obendrein für die Untersuchung nur schwierig rein darzustellen sind. Sie sind alle als Abkömmlinge der Kohlehydrate anzusehen, einzelne werden diesen selbst zugezählt, indem sie die gleiche elementare Zusammensetzung aufweisen und bei der Spaltung mit verdünnten Säuren ausser Glykosen anscheinend keine anderen Produkte liefern.

Dennoch könnte sich bei näherer Untersuchung herausstellen, dass alle derartigen Substanzen, die in der Pflanze als Bestandtheile oder Produkte der Zellmembranen auftreten z. B. Gummi, Pflanzenschleim, Holz- und Cuticularsubstanz, mit Ausnahme der Cellulose gar nicht Kohlehydrate, sondern solche Derivate derselben sind, welche bei der Einwirkung von verdünnten Säuren in der Wärme nicht bloss Glykosen, sondern daneben noch andere Spaltungsprodukte geben und welche man desshalb als Glykoside bezeichnet. Es könnten bei ihrer Bildung Stoffe betheilig sein, die zu den Glykosen in naher genetischer Beziehung stehen, z. B. Oxydationsprodukte derselben. Im letzteren Falle liesse sich der ausgesprochen saure Charakter der Gummiarten leicht erklären.

Ogleich es aber vorläufig noch nicht möglich ist, zwischen den eigentlichen Kohlehydraten einerseits und den Gummiarten und analogen Verbindungen andererseits auf Grund ihrer chemischen Constitution eine scharfe Grenze zu ziehen, so wird dennoch der Unterschied zwischen beiden Gruppen von Verbindungen wegen ihrer verschiedenen Bedeutung für den Stoffwechsel der Pflanze aufrecht erhalten. Denn nur die Kohlehydrate im engeren Sinne treten als Assimilationsproducte auf oder finden als Reservestoffe Verwendung, und man stellt sie daher dem Gummi und Pflanzenschleim gegenüber. Doch hat man bisher kaum den Versuch gemacht, die Pflanzen auf das Vorkommen amorpher, in Wasser löslicher dem Gummi ähnlicher Kohlehydrate zu untersuchen. Einzelne Substanzen, die man zu den letzteren zu rechnen mehr oder weniger Grund hatte, bezeichnete man schlechtweg als Dextrin.



Zur Unterscheidung derartiger Kohlehydrate vom Gummi und Pflanzenschleim können solche Merkmale dienen, welche allen bekannten Assimilationsprodukten und Reservestoffen dieser Kategorie gemeinsam sind; vor allen Dingen folgende:

- 1) die Formel, welche die Kohlehydrate als Abkömmlinge der sechssäurigen Alkohole kennzeichnet.
- 2) die vollständige Umwandlung in Glykosen beim Erhitzen mit verdünnten Säuren.
- 3) Das Verhalten der wässrigen Lösung gegen die Acetate des Bleis. Gummi und Pflanzenschleim werden in der Regel schon durch das neutrale essigsäure Blei sicher durch Bleiessig gefüllt, während die löslichen Kohlehydrate in wässriger Lösung weder mit dem einen noch mit dem anderen dieser Bleisalze Niederschläge geben; erst nach Zusatz von Ammoniak entstehen schwerlösliche Bleiverbindungen derselben.
- 4) das reichliche Vorkommen einer durch die vorgenannten Merkmale gekennzeichneten Substanz in Pflanzentheilen, welche Assimilationsprodukte bilden oder vorzugsweise Reservestoffe beherbergen, gestattet die Annahme, dass es sich um ein Kohlehydrat handelt, welches in der einen oder anderen dieser Richtungen sich an den Stoffwechselforgängen der Pflanze beteiligt.

Auf diesen Grundlagen soll im Folgenden der Nachweis geführt werden, dass das Sinistrin nicht nur im weiteren chemischen, sondern auch in diesem engeren Sinne ein Kohlehydrat ist.

1. Die Darstellung und Reinigung des Sinistrins beruht auf seinem Verhalten gegen die Acetate des Bleis, seiner Unlöslichkeit in Alkohol und der Eigenschaft mit Calciumhydroxyd eine in Wasser schwer lösliche Verbindung zu bilden. Man verfährt dabei am zweckmässigsten in der folgenden Weise.

Die für medicinische Zwecke im Handel vorkommende getrocknete und gepulverte rothe oder weisse Meerzwiebel

wird mit Wasser zu einem ganz dünnen Brei angerührt und dieser mit soviel Bleiessig vermischt, dass auf weiteren Zusatz keine Fällung mehr eintritt. Das klare, fast farblose Filtrat, welches das Sinistrin enthält, wird, nach der Entbleiung durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure, mit reichlichen Mengen von Kalkmilch versetzt und gut umgerührt. Das Gemisch nimmt bald entweder eine breiartige Beschaffenheit an oder es entsteht bei geringer Concentration ein reichlicher Niederschlag von Sinistrinkalk, der auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wird. Hierauf rührt man ihn mit Wasser zu einem dünnen Brei an und leitet in diesen so lange einen reichlichen Strom von Kohlensäure ein, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. Die zur vollständigen Abscheidung des kohlensauren Kalks erwärmte und dann abfiltrirte meist noch gelblich gefärbte Sinistrinlösung wird durch vorsichtigen Zusatz von Oxalsäure von dem Rest des Kalks befreit, mit Thierkohle möglichst entfärbt, dann bei einer Temperatur von  $40 - 50^{\circ}$  bis zu einem mässigen Grade concentrirt und schliesslich zur Ausfällung des Sinistrins anfangs mit verdünnterem zuletzt mit absolutem Alkohol versetzt. Das Sinistrin bildet nach der Fällung eine weiche teigartige Masse, die nach 24—36stündigem Stehen unter absolutem Alkohol, besonders wenn man sie von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe knetet und zerreibt, allmählig hart und spröde wird und schliesslich ein weisses gröbliches Pulver bildet, das auf einem Filter gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet wird.

Um es völlig rein namentlich aschenfrei zu erhalten, muss man die Fällung mit Alkohol mehrmals wiederholen. Für diesen Zweck wird die teigartige Masse unmittelbar nach der Fällung mit saurem anhaltendem Alkohol in wenig Wasser gelöst und aus dieser Lösung das Sinistrin derartig fractionirt gefällt, dass man erst einen kleinen Theil niederschlägt, dann die klar abgestandene und abgossene Flüssigkeit von neuem mit Alkohol versetzt, ohne aber eine erschöpfende Auscheidung herbeizuführen, und diesen Nieder-



schlag nöthigenfalls nochmals oder auch mehrere Male in derselben Art behandelt.

Man erhält in dieser Weise meist ein farbloses, zuweilen in compacten Massen leicht gelblich erscheinendes, aschen- und zuckerfreies Sinistrin. Ist die Behandlung weniger sorgfältig gewesen, so findet sich in dem Präparat noch 0,1–0,3% Asche, die aber, wenn man sie bei der Berechnung berücksichtigt, selbst für die Analysen ohne besondere Bedeutung ist.

2. Eigenschaften und elementare Zusammensetzung des Sinistrins. Das reine, unter Alkohol erhärtete und über Schwefelsäure getrocknete Sinistrin besteht aus bröckligen Massen oder bildet ein blendend weisses Pulver, welches beim Liegen an der Luft durch Aufnahme von ein wenig Wasser eine durchsichtige gummiartige Beschaffenheit annimmt. Es ist in Wasser in allen Verhältnissen völlig klar löslich. Lösungen von 20–30% zeigen keine merkliche syrupartige Beschaffenheit.

In absolutem Alkohol ist es gar nicht, in Weingeist nach Massgabe des Wassergehalts ein wenig löslich.

Es hält Kupferoxyd bei Gegenwart von Alkali in Lösung, reducirt es aber nicht. Beim Kochen scheidet sich etwas braunes Kupferoxyd ab. Nach 20–24stündigem Stehen entfärbt sich die blaue Lösung und nimmt ein trübe Beschaffenheit und bräunliche Färbung an, welche von ausgeschiedenem Kupferoxyd abzuhängen scheint.

Jod erzeugt in einer Sinistrinlösung keinerlei besondere Färbung. Doch löst es sich darin etwas leichter als in reinem Wasser. Dieses Verhalten entspricht der von Nägeli beschriebenen Jodspeicherung seitens des Achroodextrins.

Aus der wässrigen Lösung wird das Sinistrin durch Bleiessig und einen reichlichen Ueberschuss von Ammoniak gefällt, nicht aber, wie bereits hervorgehoben, durch Bleiessig allein. Die erwähnte Kalkverbindung ist amorph und in Wasser wenig löslich.

Die Analysen<sup>1)</sup> der mit den weiter unten angegebenen Vorsichtsmaassregeln sorgfältig getrockneten Substanz führten zu der bekannten Stärke- oder Dextrinformel:



I. Präparat, enthält 0,12% Asche.

- 1) 0,1980 Substanz gaben 0,3205 CO<sub>2</sub> entsprechend 0,0874 C = 44,15% und 0,1122 H<sub>2</sub>O entsprechend 0,1246 H = 6,29%.
- 2) 0,2752 Substanz gaben 0,4427 CO<sub>2</sub> entsprechend 0,1208 C = 43,89% und 0,1547 H<sub>2</sub>O entsprechend 0,017,19 H = 6,25%.
- 3) 0,2407 Substanz nach, dem Einfüllen in das Schiffchen nochmals getrocknet, gaben 0,3917 CO<sub>2</sub> entsprechend 0,1068 C = 44,38% und 0,1361 H<sub>2</sub>O entsprechend 0,0151 H = 6,28%.

II. Präparat. Die wässrige Lösung eingetrocknet.

- 1) 0,3478 Substanz gaben 0,5643 CO<sub>2</sub> entsprechend 0,1539 C = 44,25% und 0,1983 H<sub>2</sub>O entsprechend 0,0220 H = 6,33%.

	gefunden				Mittel	berechnet
	1.	2.	3.	4.		
C =	44,15	43,89	44,38	44,25	<b>44,17</b>	44,44%
H =	6,29	6,25	6,28	6,33	<b>6,29</b>	6,17%

Der geringe C-gehalt der 2. Analyse ist dadurch bedingt, dass die Substanz beim Ueberfüllen aus dem Trockengläschen in das Schiffchen etwas Wasser angezogen hatte. Als das Trocknen im Schiffchen selbst wiederholt wurde, ergab dasselbe Präparat die höhere Procentzahl der 3. Analyse.

Das blos über Schwefelsäure selbst monatelang getrocknete Sinistrin enthält, wenn es durch Fällung mit Alkohol gewonnen ist, so bedeutende Mengen des letzteren, dass man zu der Annahme genöthigt ist, es handle sich um eine wirkliche Verbindung beider. Zwei derartige Präparate ergaben:

<sup>1)</sup> Die Verbrennungs-Analysen sowie der grösste Theil der im Folgenden mitgetheilten Zuckerbestimmungen mittelst Kupferoxyd, sind von meinem Schüler Herrn Dr. Hans Meyer ausgeführt.



44,83% C und 7,07% H

44,68 » — 7,16 » —

Mittel: 44,75% C — 7,11% H

Ein Gewichtsverlust von 12—13%, welchen das über Schwefelsäure getrocknete Sinistrin bei längerem Erhitzen bis zu 100° erleidet, hat auf den C- und H-gehalt nur einen geringen Einfluss. Es wurden bei zwei verschiedenen Präparaten gefunden:

44,41% C und 6,92% H

44,66 » — 6,48 » —

Mittel: 44,53% C — 6,70% H

Dabei war das Trocknen, trotzdem das Gewicht anscheinend constant blieb, noch nicht beendet, wie spätere Erfahrungen lehrten. Selbst beim Erhitzen auf 110—115° gelingt es nicht immer das über Schwefelsäure aufbewahrte Sinistrin vom Alkohol zu befreien, da es sich bei dieser Temperatur leicht bräunt bevor es ein constantes Gewicht angenommen hat. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser scheint dagegen auch der Alkohol leicht fortzugehen. Daher ist es zweckmässig das frisch gefällte, alkohol- und wasserhaltige Präparat erst bei mässiger Temperatur (30—40°) einzutrocknen, es dann einige Zeit auf 80—90° zu erhitzen, und schliesslich das Trocknen bei 105—110° zu vollenden. Beim Beginn des Erhitzens tritt bei einer Temperatur von etwa 80° eine starke Aufblähung des alkoholhaltigen Sinistrins ein, wodurch ihm eine ausserordentlich lockere und poröse Beschaffenheit ertheilt wird. Wenn man dagegen die alkoholfreie wässrige Lösung eindampft, so behält es bei allen Temperaturen bis zur eintretenden Bräunung ein glasiges Ansehen.

Dass das unter Alkohol wasserfrei gewordene Sinistrin in der That grössere Mengen von Alkohol beim Trocknen über Schwefelsäure zurückhält, davon kann man sich leicht überzeugen. Ein Präparat, welches 5 Monate über Schwefelsäure gestanden hatte, gab eine wässrige Lösung, welche besonders beim gelinden Erwärmen stark nach Alkohol roch

und ein Destillat lieferte, in welchem mittelst der Lieben'schen Jodoformreaction reichliche Mengen von Alkohol nachgewiesen werden konnten. Der letztere bildet wahrscheinlich unter jenen Bedingungen mit dem Sinistrin ein Alkoholat, welches nach der Formel  $2(C_6H_{10}O_5) + C_2H_6O$  zusammengesetzt ist.

	berechnet	gefunden
C	45,40	44,75
H	7,04	7,11

Der Alkoholgehalt dieser Verbindung berechnet sich auf 12,43%. Der Gewichtsverlust von zwei verschiedenen 8 Tage über Schwefelsäure gestandenen Präparaten betrug beim Erhitzen bis auf 100° in dem einen Falle 12,52%, in dem andern 12,81%. Die nach dem Trocknen bei der Verbrennung gefundenen C- und H-zahlen sind oben p. 7 mitgetheilt.

Das Sinistrin dreht die Ebene des polarisirten Lichtes, wie bereits erwähnt ist, nach links. Die Concentration und Temperatur der Lösung haben auf die Stärke der Drehung keinen Einfluss.

Die Sinistrinlösung wurde in der Weise hergestellt, dass die trockene, alkoholhaltige Substanz in Wasser gelöst, die Flüssigkeit, welche noch etwas gelblich gefärbt war, im verdünnten Zustande mit reiner Thierkohle völlig entfärbt und sodann im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt wurde. Die Feststellung des Sinstringehalts geschah durch Eintrocknen einer abgewogenen Menge der Lösung im Vacuum und Erhitzen des mit etwas Alkohol versetzten Rückstandes bei 100—105° bis zum constanten Gewicht. Dieser Trockenrückstand diente zu der Verbrennungsanalyse No. 4. Das specifische Gewicht wurde mit Hilfe des Pknometers bestimmt, die Drehung im Natriumlicht am grossen Wild'schen Polaristrobometer von Hermann und Pfister in Bern, welcher mit durchgehender Gradtheilung versehen war, gemessen.

Das vorher bei 105—110° getrocknete Sinistrin eignet



sich nicht für diese Bestimmungen, weil seine concentrirteren Lösungen sehr merklich gelb gefärbt erscheinen.

Für jeden Quadranten wurde vorher durch eine Reihe von Ablesungen der Nullpunkt und dann in derselben Weise bei gefüllter, 200 mm langer Röhre der Drehungswinkel festgestellt.

1) Concentrirtere Lösung. 1 Ccm. enthält bei 19° 0,3024 Sinistrin.

a) Drehung bei 22° C.

1. Quadrant	=	—	25°	3"
2. »	»	»	24°	52"
3. »	»	»	25°	1"
4. »	»	»	25°	6"

$$\text{Mittel: } = - 25^{\circ} 0,5'' = - 25,01''$$

$$\alpha_D = - \frac{25,01}{0,3024,2} = - 41,35''.$$

b) Drehung bei 42° C.

1. Quadrant	=	—	24°	59"
2. »	»	»	24°	59"
3. »	»	»	24°	58"
4. »	»	»	25°	6"

$$\text{Mittel: } = - 25^{\circ} 0,5'' = - 25,01''$$

$$\alpha_D = - 41,35''.$$

2) Verdünntere Lösung, aus der vorigen hergestellt. 1 Ccm. enthält 0,1170 Sinistrin. Drehung bei 20° C.

1. Quadrant	=	—	9°	33"
2. »	»	»	9°	33"
3. »	»	»	9°	42"
4. »	»	»	9°	42"

$$\text{Mittel: } = - 9^{\circ} 37,5'' = - 9,62''$$

$$\alpha_D = - \frac{9,62}{0,1170,2} = - 41,11''.$$

Die Reduction der Gewichte auf den luftleeren Raum und andere Correctionen sind bei der Berechnung dieser Versuche unberücksichtigt geblieben, weil sie gegenüber den

Fehlern bei der Bestimmung des Sinstringehalts nicht in Frage kommen. Da der letztere eher zu hoch als zu niedrig ausfällt, so kann man das spezifische Drehungsvermögen des Sinistrin vorläufig in runder Zahl ausdrücken durch:

$$[\alpha]_D = - 41,4^\circ.$$

3. Inversion des Sinistrin und die Natur des Sinistrinzuckers. Speichel- und Malzterment wirken auf das Sinistrin nicht saccharificirend; dagegen wird es beim viertel bis halbstündigen Erwärmen seiner verdünnten 1—2% Schwefelsäure enthaltenden wässrigen Lösung auf dem Wasserbade vollständig in Zucker übergeführt. Die mit Baryumcarbonat neutralisirte und dann abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt nach dem Eindampfen bei gelinder Temperatur einen gelblich gefärbten Syrup, welcher alle Eigenschaften der Levulose zeigt: selbst nach langem Stehen nicht krystallisirt, sich sehr wenig in absolutem, leicht in wasserhaltigem Alkohol löst und bei längerem Erwärmen der wässrigen Lösungen sich bräunt. Auch durch die Linksdrehung und den Einfluss der Temperatur auf dieselbe konnte die Gegenwart von Levulose in diesem Zucker leicht festgestellt werden. Es kann nun zunächst darauf an, zu untersuchen, ob das Sinistrin überhaupt vollständig in Zucker übergeht und ob dieser in der That nur aus Levulose besteht.

Um die quantitativen Verhältnisse bei der Inversion des Sinistrins zu ermitteln, wurde eine Lösung des letzteren, deren Gehalt durch Circumpolarisation festgestellt war, in der angegebenen Weise auf dem Wasserbade erwärmt und der gebildete Zucker mittelst einer alkalischen Kupferoxydlösung bestimmt, welche nach Art der Fehling'schen dargestellt war, aber statt der Weinsäure im Liter 16 gr. Mannit enthielt. Sie wurde stets unmittelbar vor dem Gebrauch frisch bereitet.

Die Reduction wurde auf dem Wasserbade vorgenommen, das gebildete Kupferoxydul auf einem Filter gesammelt, erst mit verdünnter mannithaltiger Natronlösung, dann mit warmem Wasser sorgfältig ausgewaschen, mit dem Filter getrocknet, geglüht, in Salpetersäure gelöst, die Kupferlösung



vorsichtig eingedampft, der Rückstand gegläht und gewogen. Beim Auswaschen mit mannithaltiger Natronlösung gelingt es leicht das Filterpapier vom anhaftenden Kupferoxyd zu befreien.

Es wurden 7 verschiedene Antheile einer Lösung, welche in 100 Ccm. 13,45 gr. Sinistrin enthielt, gesondert invertirt und die saure Flüssigkeit unmittelbar mit der Kupferlösung vermischt. Die Anzahl der verwendeten Ccm. ist aus dem absoluten und specifischen Gewicht berechnet. Die Zeit des Erwärmens mit der Säure war bei den einzelnen Portionen verschieden und schwankte zwischen 15 und 35 Minuten. Man darf das Erhitzen nicht zu lange fortsetzen, weil sonst Zersetzung des gebildeten Zuckers eintritt, was sich durch die gelbe Färbung der Flüssigkeit kund giebt.

Die Resultate dieser Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr.	Invertirte Sinistrinlösung in Ccm.	Cu O gefunden.	Zucker berechnet.	Zucker auf 100 Ccm. Sinistrinlösung.
1.	1,511	0,4714	0,2135	14,13
2.	2,022	0,6307	0,2857	14,13
3.	2,295	0,7316	0,3309	14,42
4.	2,087	0,6538	0,2961	14,21
5.	2,068	0,6500	0,2944	14,23
6.	2,372	0,7361	0,3334	14,06
7.	2,130	0,6860	0,3107	14,58

Die aus dem Sinstringehalt berechnete Zuckermenge beträgt für 100 Ccm. der verwendeten Lösung 14,94 gr.; gefunden sind im Mittel aus jenen 7 Bestimmungen 14,25 gr. oder 95,4% der verlangten Menge. Die Differenz von 4,8% hängt wahrscheinlich zum Theil von einer geringen Zersetzung des gebildeten Zucker während der Inversion ab, zum Theil von einem kleinen Fehler in der Feststellung des Sinstringehalt, der, wie oben erwähnt, beim Eintrocknen der Lösungen eher zu hoch als zu niedrig gefunden wird und daher auch hier in demselben Sinne von dem wahren Gehalt

abweichen muss. In den einzelnen Bestimmungen beträgt das Minimum der gefundenen Zuckermenge 94,5 %, das Maximum 97,6 der berechneten, der Unterschied demnach 3,1 %. Die Uebereinstimmung ist eine weit grössere, wenn man den Zucker in verschiedenen Antheilen derselben Lösung in der angegebenen Weise mittelst Kupferoxyd bestimmt; dafür finden sich im Folgenden Belege. Auch hieraus kann geschlossen werden, dass bei der Umwandlung des Sinistrins in Zucker kleine Mengen des letzteren verloren gehen. Die erhaltenen Resultate genügen aber, um den Schluss zu rechtfertigen, dass das Sinistrin beim Erhitzen mit verdünnten Säuren vollständig in Glykose übergeht.

Um für diesen Schluss eine weitere Stütze zu gewinnen und insbesondere um die Annahme sicher zu stellen, dass 1 Mol. Zucker 5 Mol.  $\text{CuO}$  reducirt, wurde in den folgenden Versuchen der Gehalt einer Sinistrinzuckerlösung gleichzeitig durch Eintrocknen und mittelst Kupferoxyd festgestellt. Da aber der bei der Inversion des Sinistrins erhaltene Zucker wahrscheinlich Zersetzungsprodukte der Levulose enthält, so wurde er vorher einer Reinigung unterworfen, indem die alkoholische Lösung theilweise mit Aether ausgefällt, der in dem Alkohol gelöst bleibende Antheil des Zuckers der ätherischen Flüssigkeit durch Schütteln mit Wasser entzogen und die Lösung nach dem Verdunsten des Alkohols mit Thierkohle entfärbt wurde.

1) 9,95 Ccm. dieser Lösung hinterlassen nach dem Eintrocknen und Erhitzen im Luftbade bis auf  $110^{\circ}$ , wobei starke Bräunung eingetreten war, 0,3845 gr. Rückstand = 3,87 %.

2) 8,0 Ccm. reduciren 0,6979  $\text{CuO}$ , entsprechend 0,3161 Zucker = 3,95 %.

3) 10,0 Ccm. reduciren 0,8817  $\text{CuO}$ , entsprechend 0,3993 Zucker = 3,99 %.

Gefunden:

Durch Eintrocknen	3,87 %.
Mit $\text{CuO}$ -Lösung	3,95 %.
» — »	3,99 %.



Der durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällte Antheil des Sinistrinzuckers wird nach dem Verdunsten des Alkohols mit Kalkmilch versetzt, die gebildete schwer lösliche Kalkverbindung auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, durch Kohlensäure zersetzt, die Flüssigkeit vom kohlensauren Calcium abfiltrirt, im Vacuum über Schwefelsäure eingetrocknet, der rückständige Syrup in Alkohol gelöst und das alkoholische Filtrat unter wiederholtem Zusatz von Wasser so lange im Vacuum verdunstet, bis aller Alkohol fortgeschafft war.

Die Bestimmung des Zuckers in zwei Proben dieser Lösung, welche vorher mit Thierkohle vollständig entfärbt worden war, geschah durch Eintrocknen im Vacuum. Um ein constantes Gewicht zu erzielen, ist es erforderlich, zuletzt einige Male ein auf 50–60% erwärmtes Sandbad unter die Glocke der Pumpe zu bringen, das Wäggläschen mit dem Zucker darauf zu setzen und rasch auszupumpen. In dieser Weise gelingt es ziemlich leicht den letzteren wasserfrei zu erhalten.

In zwei anderen Proben wurde der Zuckergehalt mittelst Kupferoxyd bestimmt.

1) 2,20 Cem. der Lösung hinterlassen nach dem Eintrocknen nach Abzug von 0,0009 Asche 0,2382 Substanz = 10,83 %.

2) 5,15 Cem. geben nach Abzug von 0,0022 Asche als Trockenrückstand 0,5793 Substanz = 11,24 %.

3) 3,02 Cem. reduciren 0,7382 CuO, entsprechend 0,3344 Zucker = 11,07 %.

4) 3,50 Cem. reduciren 0,8669 Cu O, entsprechend 0,3925 Zucker = 11,21 %.

	I.	II.	Mittel:
Durch Eintrocknen gefunden:	10,83 %	11,24 %	11,03 %.
Mittelst CuO bestimmt:	11,07 %	11,21 %	11,14 %.

Diese und die früher erhaltenen Zahlen beweisen, dass der Sinistrinzucker wie die Levulose 5 Mol. CuO in alkalischer Lösung reducirt.

Die beiden im Vorstehenden benutzten Lösungen dien-

ten zugleich zur Bestimmung der molecularen Drehung des in ihnen enthaltenen Zuckers. Die Untersuchung geschah bei verschiedenen Temperaturen. Doch konnten die letzteren aus Mangel an geeigneten Vorrichtungen, welche erst bei den späteren Messungen zur Anwendung kamen, nicht völlig constant erhalten werden. Daher sind die unmittelbar gefundenen Gewichts- und andere Zahlen bei der Berechnung keiner weiteren Correction unterworfen worden. Die Länge der Röhre betrug 200 Mm.

Für die moleculare Drehung wurden folgende Werthe erhalten:

Temp. oC.	Zuckerlösung Nr. 1. 0,0393 im Cem.	Zuckerlösung Nr. 2. 0,1107 im Cem.
4,8°	—	— 95,30°
14,5°	— 86,00°	—
18,0°	—	— 87,87°
20,0°	— 83,46°	—
43,0°	—	— 72,49°
45,0°	— 67,55°	—
48,2°	— 64,63°	—
60,0°	—	— 62,69°

Diese Werthe bleiben um ein Beträchtliches hinter den von Dubrunfaut für die Levulose gefundenen zurück und sind ausserdem für beide Lösungen verschieden. Auch in anderen Fällen, auf die wir später zurückkommen, veränderte die Behandlung dieses Invertzuckers mit Lösungs- und Fällungsmitteln in sehr erheblichem Grade sein Drehungsvermögen. Aus diesen Thatsachen kann geschlossen werden, dass der Sinistrinzucker aus mindestens zwei Zuckerarten besteht, welche Kupferoxyd in derselben Masse reduciren, auf die Ebene des polarisirten Lichtes dagegen einen verschiedenen Einfluss ausüben.

Die Gegenwart der Levulose in dieser Gemenge ist nach der grossen Abhängigkeit der specifischen Drehung von der Temperatur nicht zweifelhaft. Die folgenden Zahlenverhältnisse lassen sogar die Vermuthung zu, dass die Links-



drehung des Sinistrinzuckers nur von seinem Levulosegehalt abhängt, der übrige Antheil demnach optisch unwirksam ist.

Dubrunfaut fand für die Levulose  $\alpha_j = -106^\circ$  bei  $14^\circ\text{C}$ . und mit zunehmender Temperatur eine proportionale Verminderung dieses Werthes, welche für  $1^\circ\text{C}$ .  $0,697^\circ$  ausmacht. Das Verhältniss  $\frac{106}{0,697}$  ist daher  $= 152,0$ . Die moleculare Drehung des Sinistrinzuckers der Lösung Nr. 2 nimmt zwischen den Temperaturen von  $4,8^\circ$  und  $60^\circ$  für jeden Grad um  $0,590^\circ$ , zwischen  $4,8^\circ\text{C}$ . und  $43^\circ\text{C}$ . um  $0,597^\circ$ , im Mittel um  $0,593^\circ$  ab. Die Drehung bei  $14^\circ$  beträgt  $-(87,85 + 0,593 \cdot 4) = -90,22^\circ$  und das Verhältniss  $\frac{90,22}{0,593} = 152,1$ . Wenn das letztere sich für alle Fälle bestätigt, so ist der Schluss gerechtfertigt, dass der Sinistrinzucker aus Levulose und einer optisch inactiven Zuckerart besteht.

Indessen konnte diese Uebereinstimmung nur eine zufällige sein, da die der Rechnung zu Grunde liegenden Werthe der erforderlichen Genauigkeit entbehren. Auch stellte sich bei späteren Versuchen heraus, dass die moleculare Drehung der Levulose in bedeutendem Grade von der Concentration der verwendeten Lösungen abhängig ist. Das von Dubrunfaut ermittelte Drehungsvermögen dieses Zuckers hat daher nur für einen bestimmten Fall Geltung und kann nicht ohne Weiteres mit dem des Sinistrinzuckers verglichen werden. Um die zur Entscheidung der vorliegenden Frage erforderlichen Werthe zu erhalten, wurde zunächst die moleculare Drehung des aus der alkoholischen Lösung durch wiederholte fractionirte Fällung mit Aether gewonnenen und mit Thierkohle entfärbten Sinistrinzuckers nochmals mit möglichst grosser Genauigkeit bestimmt.

Der Zuckergehalt der Lösung wurde mit der Mannitkupferlösung festgestellt. Sämmtliche Gewichte sind auf den luftleeren Raum reducirt. Die Länge der Untersuchungsrohre betrug nach den im hiesigen physikalischen Institut ausge-

fürten Messungen 208,53 Mm. Sie hatte an der Seite einen kleinen Tubulus, an welchen ein 8—10 Cm. langes blind endendes Kautschukrohr angesetzt war, das während der Untersuchung mit Luft gefüllt blieb, um ein Ausweichen der Flüssigkeit bei ihrer Ausdehnung in Folge des Erwärmens zu gestatten.

Diese Untersuchungsrohre war in ihrer ganzen Ausdehnung mit einem Wassermantel umgeben, durch welchen Wasser von der gewünschten Temperatur durchgeleitet werden konnte. Die letztere wurde mittelst eines Baudin'schen Normalthermometers bestimmt.

Der durch die Armirung nicht verdeckte Theil der Glasplatten an den Enden der Röhre ragte ein kleines Stück in die letztere hinein und war ausserdem nach aussen durch Glasscheibchen vor der Abkühlung geschützt. Die Ablesung des Drehungswinkels erfolgte in jedem Quadranten 5—7 Mal, so dass der Mittelwerth aus 20—28 Einzelbeobachtungen gewonnen ist. Das spezifische Gewicht wurde mittelst des Piknometers festgestellt. Die für zwei verschiedene Concentrationsgrade derselben Lösung gewonnenen Zahlenwerthe sind im Folgenden zusammengestellt.

#### A. Concentrirtere Lösung.

a) 14,1725 (wahre) Gem. der Lösung wiegen bei 9,5°C = 15,4232 gr.

» » » » » » 22,2° » = 15,3748 »

» » » » » » 39,9° » = 15,2778 »

» » » » » » 65,0° » = 15,0879 »

b) 3,1334 gr. Lösung reduc. 1,2220 CuO, entsp. 0,5534 gr. Zucker.

3,5637 » » » 1,3869 » » 0,6282 » »

2,4736 » » » 0,9514 » » 0,4309 » »

1 gr. Lösung enthält demnach Zucker:

I.	II.	III.	Mittel:
0,1766	— 0,1762	0,1742	— 0,1757.

c) Die Drehungswinkel betragen:

bei 9,1° C. = — 32,08°

» 23,6° » = — 28,81°

» 43,0° « = — 25,02°

» 65,7° » = — 19,67°



d) Zuckergehalt der Lösung für die Temperaturen, bei denen die Drehungswinkel bestimmt wurden:

1 Cem.	enthält bei	9,1° C.	0,1912	Zucker.
»	»	» 23,6°	» 0,1907	»
»	»	» 43,0°	» 0,1896	»
»	»	» 65,7°	» 0,1871	»

e) Spezifische Drehung:

bei	9,1° C.	$\alpha_D =$	$-80,45^\circ$
»	23,6°	»	$-72,46^\circ$
»	43,0°	»	$-63,34^\circ$
»	65,7°	»	$-50,41^\circ$

### B. Verdünntere Lösung.

a) Zuckergehalt der Lösung.

1) Die concentrirtere Lösung wird derartig verdünnt, dass sie nach der Rechnung in 1 gr. = 0,0987 Zucker enthält.

2) 5,0436 gr. dieser verdünnten Lösung reduciren 1,1022 CuO, entsprechend 0,4992 Zucker.

1 gr. enthält demnach 0,0990 Zucker.

Mittel: 0,0988 Zucker in 1 gr. Lösung.

b) 14,1725 (wahre) Cem.	Lösung wiegen bei	8,3° C.	= 14,8523.
»	»	» 21,7°	» = 14,8160.
»	»	» 42,3°	» = 14,7098.
»	»	» 62,7°	» = 14,5636.

c) Gefundene Drehungswinkel.

bei	8,9° C.	=	$-16,92^\circ$
»	23,1°	»	$-15,25^\circ$
»	42,3°	»	$-13,00^\circ$
»	59,8°	»	$-11,05^\circ$

d) Zuckergehalt der Lösung für die vorstehenden Temperaturen.

1 (wahr.) Cem.	enthält bei	8,0° C.	0,1036	Zucker.
»	»	» 13,1°	» 0,1033	»
»	»	» 42,3°	» 0,1026	»
»	»	» 59,8°	» 0,1017	»

## c) Spezifische Drehung:

bei	8,9°	$\alpha_D =$	$-78,35^\circ$
»	23,1°	»	$-70,81^\circ$
»	42,3°	»	$-60,77^\circ$
»	59,8°	»	$-52,10^\circ$

Differenzen der spezifischen Drehung für 1° der Temperatur.

## a) Concentrirtere Lösung:

Zwischen	9,1° C.	und	23,6°	$= 0,551^\circ$	} Mittel: 0,530°
»	23,6°	»	43,0°	$= 0,470^\circ$	
»	43,0°	»	65,7°	$= 0,550^\circ$	
»	9,1°	»	65,7°	$=$	

## b) Verdünnte Lösung:

Zwischen	8,9° C.	und	23,1°	$= 0,532^\circ$	} Mittel: 0,517°
»	23,1°	»	42,3°	$= 0,523^\circ$	
»	42,3°	»	59,8°	$= 0,496^\circ$	
»	8,9°	»	59,8°	direct gef.	

Die Differenz der spezifischen Drehung beträgt daher im Mittel für 1° C.  $= 0,523^\circ$ .

Für reine Levulose beträgt dieser Werth nach Dubrunfaut, wie oben angegeben,  $0,697^\circ$ ; darnach berechnet sich der Gehalt des in den vorstehenden Bestimmungen verwendeten Sinistrinzuckers an Levulose zu  $\frac{0,523 \cdot 100}{0,697} = 75,0\%$ .

Da die spezifische Drehung des Sinistrinzuckers, für die gleichen Temperaturen berechnet, in der concentrirten Lösung stärker, als in der verdünnten ist, so konnte daraus geschlossen werden, dass das Drehungsvermögen der Levulose mit der Concentration der Lösung zunimmt. Bei der Berechnung des Gehalts der Levuloselösungen aus ihrer Drehung muss dieser Factor ebenfalls Berücksichtigung finden. Ich untersuchte daher möglichst reine aus Inulin dargestellte Levulose und fand, dass für eine Concentrationszunahme von 10% oder 0,1 im Ccm. die spezifische Drehung etwa um



3,1° wächst. Bei 11,8° C. und 0,1508 Levulose im Cem. wurde  $\alpha_D = -104,80^\circ$  gefunden.

Mit Hilfe des oben mitgetheilten Coefficienten 0,523 lassen sich die gefundenen Werthe für die moleculare Drehung des Sinistrinzuckers leicht auf die Temperatur von 11,8° reduciren. Bei der Berechnung der Correction für die Concentration muss man auf Grund der oben erhaltenen Zahl von der Voraussetzung ausgehen, dass dieser Zucker nur zu  $\frac{3}{4}$  aus Levulose besteht. Der Concentration 0,1508 des verwendeten Inulinzuckers entspricht daher ein Gehalt von  $0,1508 \cdot \frac{4}{3} = 0,201$  Sinistrinzucker im Cem. Die verdünnte Lö-

sung enthält vom letzteren in abgerundeter Zahl 0,103, die concentrirte 0,190 im Cem. Die Abweichung von der verlangten Concentration beträgt daher für die erstere  $-0,098$ , für die letztere  $-0,011$ . Eine Zunahme von  $\frac{0,1 \cdot 4}{3} = 0,1333$

Sinistrinzucker im Cem. verstärkt die Drehung um 3,1°, 0,098 demnach um 2,27° und 0,011 um 0,25°. Die erstere Zahl (2,27) muss bei der Berechnung auf die Concentration 0,201 den gefundenen Werthen für die moleculare Drehung in der verdünnten, die letztere (0,25) denen der concentrirteren Lösung hinzuaddirt werden.

Im Folgenden sind die Resultate dieser Berechnung zusammengestellt. Die Vorzeichen für die Linksdrehung sind fortgelassen.

Temp. °C.	Gefunden.		Berechnet.
	Molec. Verdünnte Lösung.	Drehung Conc. Lösung.	Molec. Drehung bei 11,8° und 0,1508 Levu- lose.
8,9	78,350	—	79,100
9,1	—	80,450	79,29
23,1	70,81	—	78,99
23,6	—	72,46	78,88
42,3	60,77	—	78,99
43,0	—	63,34	79,91 (!)
59,8	52,10	—	79,47
65,7	—	50,41	78,85

Mittel: 79,180.

Für den Sinistrinzucker ist daher  $\alpha_D = \dots \dots \dots - 79,18^\circ$

» » Inulinzucker unter denselben Verhältnissen =  $- 104,80^\circ$

Der erstere enthält demnach  $\frac{79,18}{104,80} 100 = 75,5\%$  Levulose.

Aus den Coefficienten für die

Temp. berechnet =  $75,0\%$  »

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen rechtfertigt den Schluss, dass der Sinistrinzucker aus Levulose und einer optisch inactiven Zuckerart besteht.

Auch die Verhältnisszahlen  $\frac{104,8}{0,697} = 150,3$  für die Levulose und  $\frac{79,18}{0,523} = 151,3$  für den Sinistrinzucker stimmen dem entsprechend recht gut mit einander überein.

Die bisher mitgetheilten Untersuchungen geben keinen Aufschluss über die Grösse der molecularen Drehung des unmittelbar bei der Inversion des Sinistrins gebildeten Produkts, da durch die Behandlung des letzteren mit Lösungs- und Fällungsmitteln das ursprüngliche Verhältniss zwischen Levulose und inactivem Zucker wesentlich verändert war, wie daraus geschlossen werden konnte, dass die unter solchen Umständen erhaltenen Werthe niemals unter einander übereinstimmten. Der in der oben angegebenen Weise berechnete Levulosegehalt der einzelnen Zuckerproben schwankte zwischen  $68\%$  und  $90\%$ .

Um den Invertzucker des Sinistrins in dieser Beziehung kennen zu lernen, wurden Lösungen des letzteren, deren Gehalt mittelst der Circumpolarisation ermittelt war, mit Schwefelsäure erwärmt, die Flüssigkeit dann mit Baryumcarbonat neutralisirt, filtrirt, das Filter gut ausgewaschen und die erhaltene Zuckerlösung auf ein bekanntes Volum gebracht. Das Erwärmen der einzelnen Proben mit Schwefelsäure hatte zwischen 20 und 40 Minuten gedauert. Drei Bestimmungen, zu denen zwei verschiedene Sinistrinlösungen verwendet wurden, ergaben folgendes Resultat.



	Temp.	Concentr. der Lösung (Zucker).	$\alpha_D$
1.	15,4° C.	8,97 ‰	— 83,94°
2.	16,0° C.	9,12 ‰	— 83,16°
3.	11,6° C.	6,77 ‰	— 86,78°

Die oberflächliche Berechnung ergibt in diesem Invertzucker einen Gehalt von etwa 80% Levulose. Wenn man diese Zahl der Berechnung der Correctionen für die Temperatur und für die Concentration zu Grunde legt, so erhält man zur Vergleichung mit dem Inulinzucker für  $\alpha_D$  die Werthe:

1. — 88,42° bei 11,8° C. und 15,08‰ Levulose.
2. — 87,92° » » » » » »
3. — 89,24° » » » » » »

Mittel: — 88,53°.

Dieser molecularen Drehung des Invertzuckers entspricht ein Levulosegehalt von  $\frac{88,53}{104,8} 100 = 84,47\%$ .

Es ist daher wahrscheinlich, dass bei der Inversion des Sinistrins 5 Theile Levulose und 1 Theil von dem anderen Zucker gebildet werden.

Die kleinen Fehler, die dadurch entstehen, dass bei der Berechnung der Correctionen der Levulosegehalt zu 80% statt zu 84% angenommen wurde, haben auf dieses Resultat keinen Einfluss.

Alle Versuche, die beiden Zuckerarten von einander zu trennen, sind bisher vollständig fehlgeschlagen. Der Hefegährung scheinen beide gleichmässig zu unterliegen. Die Fällung mit Kalkhydrat führte ebenfalls nicht zum Ziele; der aus dem Kalkniederschlag erhaltene Zucker besitzt zwar, wie aus den oben mitgetheilten Bestimmungen hervorgeht, ein stärkeres Drehungsvermögen als der Invertzucker, es entspricht demselben aber nur ein Levulosegehalt von etwa 90%. In starkem Alkohol scheint der inactive Antheil des Sinistrinzucker etwas schwerer löslich zu sein, als die Levulose.

Das Sinistrin ist in der Meerzwiebel neben Zucker in so reichlicher Menge enthalten, dass es den grösseren Theil ihrer Trockensubstanz bildet. Ueber seine Bedeutung für den Stoffwechsel der Pflanze kann daher kaum ein Zweifel bestehen. Es muss als ein Reservestoff betrachtet werden, der sich als ein neues Glied den wenig zahlreichen Substanzen dieser Art anreicht. Ueber seinen Ursprung kann nur die Untersuchung der entsprechenden Assimilationsprodukte des Meerzwiebellaubes Aufschluss geben. Für das nahestehende *Allium Cepa* hat Sachs nachgewiesen, dass bei der Assimilation in den grünen Blättern nicht Stärke, sondern Glykose gebildet wird. In der frischen Zwiebel dieser Pflanze scheint nach vorläufigen Untersuchungen kein Sinistrin enthalten zu sein. Der stickstofffreie Reservestoff besteht hier anscheinend aus Saccharose.

Da es von vorne herein wenig wahrscheinlich ist, dass ein amorphes d. h. colloides Assimilationsprodukt im unveränderten Zustande das Pflanzengewebe durchwandert und in der Zwiebel einfach aufgespeichert wird, so kann in der letzteren die Bildung des Sinistrins aus Glykose nach Analogie mit bekannten Vorgängen dieser Art wohl angenommen werden. Hier handelt es sich vermuthlich um eine einfache Synthese unter Wasseraustritt. Complicirter sind die Prozesse, durch welche bei der Entwicklung der jungen Triebe aus den linksdrehenden Kohlehydraten Stärke und Cellulose entstehen. Auch die letztere liefert, soweit das bekannt ist, wie die Stärke bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren stets rechtsdrehende Glykose. Dasselbe Verhalten zeigt die von allen löslichen Bestandtheilen vollständig befreite Cellulose der Meerzwiebel beim Erhitzen mit Salzsäure. Man erhält nur Dextrose oder wenigstens einen dextrogyren Zucker, dagegen keine Spur von Levulose: denn die Temperatur hat keinen merklichen Einfluss auf die Stärke der Drehung.

An die Lösung der Frage, in welcher Weise diese Umwandlung der Kohlehydrate in der Pflanze zu Stande komme, kann erst dann ernsthaft gedacht werden, wenn wenigstens für eine grössere Reihe von Pflanzen die sämtlichen in ihnen während der einzelnen Vegetationsperioden vorkommenden Kohlehydrate genauer untersucht sein werden.