

## Ueber Gentianose.

Von

Arthur Meyer.

(Der Redaktion zugegangen am 24. November 1881).

Die Wurzeln von *Gentiana lutea*, *pannonica*, *punctata*, *purpurea* werden zur Gewinnung eines Enzianbranntweins benutzt, indem man die frischen, zerschnittenen Wurzeln in Wasser bringt, gähren lässt und die Flüssigkeit destillirt.

Der relativ hohe Alkoholgehalt des Produktes liess annehmen, dass in den Wurzeln eine grössere Menge gährungsfähiger Körper zu finden sei. Da keine Stärke und nur etwa 6% Oel in den saftigen Organen enthalten ist, war es wahrscheinlich, dass der gährungsfähige Körper als Reservestoff der Gentianaarten zu betrachten sei, und da es interessant schien, diesen etwas näher zu untersuchen, sammelte ich im September eine kleine Quantität von *Gentiana lutea* und benutzte den frisch gepressten Saft<sup>1)</sup> zur Darstellung der in demselben gelösten, voraussichtlich zur Gruppe der Zuckerarten gehörigen Körper.

Der Saft wurde zuerst mit  $\frac{2}{3}$  Volumen Alkohol von 95% versetzt, und der dadurch entstandene geringe Niederschlag wurde abfiltrirt. Er bestand hauptsächlich aus einem durch Bleizucker fällbaren, links drehenden Gummi und aus Proteinstoffen. Die alkoholische Lösung wurde dann einer fractionirten Fällung durch Aether unterworfen. Der nach jedesmaligem Zusatze des halben Volumens der vorliegenden alkoholischen Flüssigkeit an Aether erhaltene Niederschlag

<sup>1)</sup> Die Wurzel gab 50% Saft.

wurde besonders untersucht. Im Ganzen wurde das Fünffache des Volumens der alkoholischen Flüssigkeit an Aether zugefügt.

Die ersten Fractionen enthielten etwas Gummi, die letzten waren frei davon.

Die Reductionsfähigkeit für Fehling's Lösung war bei den ersten Fractionen am schwächsten und nahm bei den successiven Portionen der Fraction auch noch zu, nachdem dieselben kein Gummi mehr enthielten. Dagegen nahm die Drehung von der ersten bis zur letzten Fraction allmählig ab.

Zur Reinigung des Gemisches hätte ich nun Bleizucker anwenden können, doch benutzte ich absichtlich diese Methode nicht, da leicht durch dieselbe eine Veränderung der Kohlehydrate hätte eintreten können.

Die durch Aether gefällten syrupartigen Niederschläge wurden vielmehr mit kochendem 95%igen Alkohol behandelt. Es blieb ein brauner Rückstand, welcher hauptsächlich aus Gummi bestand. Die Lösung war bedeutend weniger gefärbt als die ursprüngliche Substanz. Derselben Behandlung wurde der Verdampfungsrückstand der Lösung, welcher mit etwas Wasser zum Syrup verdünnt war, nochmals unterworfen.

Die dabei erhaltene alkoholische Lösung der Masse wurde unter einem Exsiccator über Aetzkalk der Krystallisation überlassen.

Nach einigen Monaten schieden sich Sphärokrystalle aus. Diese wurden durch Umkrystallisiren aus weingeistiger Lösung über Aetzkalk gereinigt, und die Substanz wurde so zuletzt in vollkommen farblosen, ziemlich grossen, doch leider zu dichten Gruppen verwachsenen Täfelchen, welche trotz aller Mühe nicht in zur krystallographischen Messung tauglichen Ausbildung erhalten werden konnten, gewonnen.

Durch längeres Kochen der gereinigten alkoholischen Lösung konnten übrigens sofort mikroskopische Krystalle der Substanz erhalten werden. Dieselben schieden sich während des Kochens plötzlich als hellgelbes Pulver aus.

Die Mutterlauge der Krystalle lieferte beim Verdampfen einen Syrup, welcher nicht krystallisirte, stark reducirte und

wenig drehte. Er schien, soweit die kleine Quantität, welche mir zur Verfügung stand, ein Urtheil erlaubte, aus einem Gemisch des krystallisirenden Körpers und dessen Invertzuckers zu bestehen.

Der krystallisirte Körper, den ich Gentianose nenne, zeigte folgende Eigenschaften.

Die vollkommen weissen Krystalle schmeckten kaum süß. Sie lösten sich sehr leicht in Wasser. Eine Lösung von 1 gr. der Substanz in 2 Cc. Wasser trübte sich bei Zusatz von 20 Cc. absolutem Alkohol. Schmelzpunkt  $210^{\circ}$  C.

Mit Hefe gährt der Körper sofort. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht bräunt sich der Körper wie Rohrzucker. Fehling'sche Lösung wird durch denselben nicht reducirt. Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen von einer Portion, welche einen Tag im Trockenschranke bei  $100^{\circ}$  getrocknet worden war:

$$H = 6,70\%$$

$$C = 43,30 \%$$

und bei der Verbrennung einer anderen noch mehrmals umkrystallisirten Portion, welche zerrieben im trockenen Luftstrom bei  $100^{\circ}$  getrocknet war:

$$H = 6,66\%$$

$$C = 43,23 \%$$

Dem Körper ist demnach die Formel  $C^{36}H^{66}O^{31}$  zu geben.

Gefunden :	Berechnet :
H = 6,66%	H = 6,64%
C = 43,23 %	C = 43,46 %
O = 50,11 %	O = 49,9 %

Die Untersuchung der specifischen Drehung des bei  $100^{\circ}$  C. gelösten Körpers ergab folgendes Resultat:

Lösungsmittel: Wasser.

Concentration 4:100.

Temperatur:  $17^{\circ}$  C.

Länge der Säule: 200 mm.

Ablenkung  $5,26^{\circ}$ .

Daraus berechnet  $(\alpha)_D = + 65,7$ .

Ein anderes Mal hatte ich kalt gelöst und eine Nacht über stehen gelassen.  $(\alpha)_D$  fand ich dann unter sonst gleichen Bedingungen = + 33,36. Leider konnte ich wegen Mangel an Material keine weiteren Versuche machen, um den Grund dieser Differenz aufzuklären. Vielleicht besitzt die Gentianose Birotation.

Beim Erhitzen der Gentianose mit verdünnter Schwefelsäure entstand ein reducirender und linksdrehender, mit Hefe leicht gährender Körper.

Die Gentianose wurde in 25 Theilen Wasser gelöst. 2% der angewandten Gentianose an  $\text{SO}^4\text{H}^2$  zugesetzt und die Lösung im zugeschmolzenen Rohre auf  $100^\circ\text{C}$ . erhitzt.

Die Inversion war in zwei Stunden beendet.

Als mit Baryt die Schwefelsäure entfernt war, blieb ein farbloser, süßlicher Syrup zurück. Bei  $18^\circ\text{C}$ . und der Concentration 4, in mässiger Lösung, war  $(\alpha)_D = 20,2$ . Die Drehung nahm beim Erwärmen der Lösung ab. Die Reductionsfähigkeit des Syrups für Fehling'sche Lösung war gleich der des Traubenzuckers. Zur Krystallisation konnte ich den Syrup nicht bringen. Wegen Mangel an Material konnte ich den Invertzucker nicht weiter untersuchen. Vielleicht liegt ein Gemisch von Lävulose und Dextrose vor; Drehung und Reduction sprechen für diese Annahme. Nach allen mitgetheilten Daten scheint die Gentianose dem Rohrzucker nahe zu stehen.

Einen Theil der Arbeit habe ich im Laboratorium des Herrn F. Musculus ausgeführt, und sage Herrn Musculus für seine Freundlichkeit hier meinen Dank.

Pharmaceutisches Institut der Universität Strassburg,  
20. November 1881.