

Ueber β -Galactan, ein dextrinartiges Kohlehydrat aus den Samen von *Lupinus luteus*.

Von

E. Steiger.

(Aus dem agricultur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)
(Der Redaction zugegangen am 10. März 1887.)

Durch die Arbeiten von Ad. Beyer¹⁾ und Eichhorn²⁾ ist nachgewiesen worden, dass in den Lupinensamen eine in verdünntem Alkohol lösliche, dextrinartige Substanz sich vorfindet, welche in wässriger Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts dreht und bei der Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren in einen Zucker übergeführt wird, der alkalische Kupferlösung reducirt. Von den genannten Forschern ist eine eingehende chemische Untersuchung dieser Substanz nicht ausgeführt worden; ich habe nun eine solche auf Veranlassung von Prof. E. Schulze unternommen.

Ein kurzes Referat über die Resultate dieser Untersuchung ist in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (Bd. XIX, S. 827) zur Publication gelangt, doch sei es mir gestattet, an dieser Stelle ausführlicher über dieselben zu berichten.

Das Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen bildeten Lupinensamen, welche wir von der Firma Metz & Comp. in Steglitz bei Berlin bezogen.

Die Samen wurden in lufttrockenem Zustande zunächst grob geschrotet, durch Sieben von den Samenschalen (Hülsen)

1) Landw. Versuchsstationen, Bd. IX, S. 168, und Bd. XIV, S. 164.

2) Ebend., Bd. IX, S. 275.

so weit als möglich befreit und schliesslich in einer Futterstoff-Mühle zu einem ziemlich feinen Pulver gemahlen.

Zur Gewinnung des Kohlehydrats verfuhr ich anfänglich in folgender Weise: Zwei Kilo des Samenpulvers wurden in Portionen von ca. 700 gr. mit je 4 Liter 80procentigem Alkohol in einem geräumigen inwendig verzinneten Kupferkessel, welcher mit einem aus demselben Material hergestellten Deckel versehen war, am Rückflusskühler ausgekocht und der alkoholische Auszug im Wasserbade der Destillation unterworfen. Der Destillationsrückstand stellte eine trübe, wässrige Flüssigkeit dar: dieselbe wurde mit Wasser verdünnt, zur Entfernung von Eiweisssubstanzen, Säuren etc. so lange mit Bleizuckerlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entstand: als sich der starke, voluminöse Niederschlag abgesetzt hatte, filtrirte ich ab, leitete in das gelblich gefärbte Filtrat Schwefelwasserstoff ein, filtrirte abermals und dunstete das Filtrat, nachdem es mit verdünnter Natronlauge vorsichtig neutralisirt worden war, so weit ein, bis es ein zähflüssiges Liquidum darstellte. Dasselbe wurde nun nach dem Erkalten mit 95procentigem Alkohol versetzt, worauf das dextrinartige Kohlehydrat flockig ausfiel und sich als zähe gelbliche Masse am Boden des Versuchesgefässes ansammelte; diese Masse wurde, bei 100° C. getrocknet, spröde und hart, konnte aber im Porzellanmörser zu einem feinen Pulver zerrieben werden.

Treibt man das Eindampfen der neutralisirten Flüssigkeit nicht bis zur Syrupconsistenz, so kann es vorkommen, dass beim Hinzufügen von 95procentigem Alkohol das Kohlehydrat nicht ausgeschieden wird, sondern gelöst bleibt.

Das nach der soeben beschriebenen Methode dargestellte Kohlehydrat erwies sich bei der näheren Prüfung als noch mit stickstoffhaltigen Substanzen stark verunreinigt. Eine nach Kjeldahl's Methode ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab 1,17 % Stickstoff.

1,178 gr. Trockensubstanz gaben 0,01376595 gr. N (= 4,05 cm.³ Barytwasser)¹⁾ = 1,17 % N.

¹⁾ 1 cm.³ Barytwasser = 0,003399 gr. N.

Versuche, durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit 95procentigem Alkohol das Präparat von den stickstoffhaltigen Verunreinigungen zu befreien, ergaben nicht das gewünschte Resultat. Als vortreffliches Reinigungsmittel erwies sich dagegen die Phosphorwolframsäure. Die wässrige Lösung des stickstoffhaltigen Präparates wurde mit diesem Reagens in schwachem Ueberschusse versetzt, der entstandene nicht sehr bedeutende Niederschlag abfiltrirt, die überschüssige Phosphorwolframsäure durch Barytwasser entfernt und in das vom Barytniederschlage ablaufende Filtrat, zur Beseitigung des Baryums, ein Kohlensäurestrom eingeleitet; nachdem das Filtrat vom Baryumcarbonat zur Syrupconsistenz eingedampft war, wurde daraus das dextrinartige Kohlehydrat anfänglich durch 95procentigen und nach dem Wiederauflösen in wenig Wasser durch absoluten Alkohol abgeschieden.

Das so dargestellte Präparat erwies sich als frei von Stickstoff. Dasselbe war in Wasser in allen Verhältnissen löslich; beim Kochen der wässrigen Lösung mit Fehling'scher Kupferlösung trat eine schwache Reduction ein. Da es jedoch von vornherein als unwahrscheinlich erscheinen musste, dass dem dextrinartigen Kohlehydrat ein Reduktionsvermögen für Fehling'sche Lösung zukomme, so musste ich vermuthen, dass diese Reduction von einem Zucker herrührt, der sich während der Darstellung aus dem Kohlehydrat durch den Einfluss von Säuren gebildet haben musste.

Aus diesem Grunde veränderte ich mein Verfahren und blieb bei folgender Darstellungsweise stehen:

Die gemahlene Samen wurden in der beschriebenen Weise $\frac{1}{2}$ Stunde mit 80procentigem Weingeist ausgekocht, der alkoholische Auszug zur Entfernung der freien organischen Säuren mit Bleioxydhydrat versetzt, dann filtrirt und der Destillation unterworfen. Den Destillationsrückstand verdünnte ich mit Wasser, versetzte die Flüssigkeit mit Gerbsäure, so lange noch ein Niederschlag entstand, dann ohne zu filtriren mit Bleizucker (zur Entfernung der überschüssigen Gerbsäure);

hierauf wurde filtrirt und das ablaufende schwach gelb gefärbte Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit. Die vom Blei befreite essigsäure Flüssigkeit wurde sodann sorgfältig mit verdünnter Natronlauge neutralisirt, auf ein kleines Volumen eingedampft und nach dem Erkalten mit 95procentigem Alkohol versetzt. Das ausgeschiedene Kohlehydrat wurde in Wasser gelöst und mit Phosphorwolframsäure wie oben angegeben weiter gereinigt. Lässt man die concentrirte wässerige Lösung des Kohlehydrats in dünnem Strahle in kalten absoluten Alkohol einfließen, so setzt sich dasselbe in Form eines flockigen Niederschlages zu Boden und kann so leicht abfiltrirt werden. Man erhält auf diese Weise eine lose zusammenhängende pulvrig-körnige Masse, die leicht austrocknet und sich dann im Mörser durch ein gelindes Reiben in ein mehliges Pulver verwandelt.

Ein so dargestelltes Präparat war frei von Stickstoff und frei von Zucker, enthielt dagegen noch etwas Asche. Getrocknet über Schwefelsäure stellte das Kohlehydrat ein schön weisses, amorphes Pulver dar, welches unter dem Mikroskop als eine Aneinanderhäufung von kleinen Kügelchen erschien; in Wasser in allen Verhältnissen löslich, in heissem Weingeist ist es nach Massgabe des Wassergehaltes löslich, unlöslich dagegen in absolutem Alkohol und Aether. An der Luft zieht es rasch Wasser an und zerfliesst nach einiger Zeit zu einer durchsichtigen, klebrigen Masse.

Jod bringt in der wässerigen Lösung keinerlei Färbung hervor; ebenso wird Fehling'sche Lösung beim Kochen mit derselben nicht reducirt; die Reduction tritt erst ein, wenn die Lösung des Kohlehydrats zuvor mit verdünnter Säure gekocht wurde.

Die wässerige Lösung ist stark rechtsdrehend; das Drehungsvermögen beträgt im Mittel aus zwei Bestimmungen

$$[\alpha]_D = +148,75^\circ.$$

Die Drehungsversuche habe ich in einem Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat ausgeführt, welcher mit

einer chemisch-reinen Rohrzuckerlösung auf seine Richtigkeit geprüft worden war ¹⁾).

Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 15° C. ausgeführt.

Versuch I.

Eine Lösung, welche in 100 cm.³ 3,0820 gr. Trockensubstanz enthielt, drehte im 200 Millimeter-Rohr 26,5° nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = + 148,7^\circ$.

Versuch II.

Eine Lösung, welche in 100 cm.³ 8,8583 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 Millimeter-Rohr 76,2° nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = + 148,8^\circ$.

Unser Kohlehydrat zeigt keine Birotation. Bei Versuch II wurde die Substanz unmittelbar nach deren Auflösung polarisirt, dann wieder nach 12 und 24 Stunden; die Ablenkung blieb jedoch constant bei + 76,2°.

Ausser den Dextrinen zeigt keines der bis jetzt bekannten Kohlehydrate ein so starkes Drehungsvermögen nach rechts.

Zur Elementaranalyse benützte ich die bei 115° getrocknete Substanz. Das Austrocknen geschah im Luftbade und wurde so lange fortgesetzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr constatirt werden konnte. Die Verbrennungen wurden mit Bleichromat und Kupferoxyd ausgeführt und im Sauerstoffstrom beendigt.

I. Angewandt: 0,2780 gr. mit 0,0111 gr. Asche; gefunden: 0,4320 gr. CO₂ und 0,1560 gr. H₂O.

II. Angewandt: 0,3110 gr. mit 0,0121 gr. Asche; gefunden: 0,4860 gr. CO₂ und 0,1720 gr. H₂O.

1) 100 Theile des Apparates entsprachen 34,6 Bogengraden für den Strahl D. Der Werth für $[\alpha]_D$ ist sodann nach der allgemeinen Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{a \times 0,346 \times 100}{l \times p}$$

ermittelt worden, worin $[\alpha]_D$ die spezifische Drehung, a der am Apparate beobachtete Grad, l die Länge des Beobachtungsrohres in Decimetern und p das Gewicht der in 100 cm.³ der Lösung enthaltenen Trockensubstanz bedeutet.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$:	Gefunden:	
		I.	II.
C	44.44	44,14	44,32 ^o 1).
H	6.17	6.49	6,36 »
O	49,36	—	— »

Die bei der Elementaranalyse erhaltenen Resultate entsprechen also der Formel $C_6H_{10}O_5$, welche Formel sowohl der Stärke, als den dextrinartigen Kohlehydraten zukommt; auch in den sonstigen Eigenschaften — starkes Rechtsdrehungsvermögen, Löslichkeit in Wasser, Verhalten gegen Jod, Fällbarkeit durch Alkohol — zeigt unser Körper grosse Aehnlichkeit mit dem Dextrin.

Da von den dextrinartigen Kohlehydraten Acetylverbindungen bekannt sind, so schien es wünschenswerth, auch für unsern Körper eine solche Verbindung darzustellen und dieselbe zu untersuchen.

Zur Acetylirung wurde die von Liebermann und Hörmann²⁾ beschriebene Methode angewandt. 5 gr. der bei 100° getrockneten Substanz wurden mit 5 gr. wasserfreiem Natriumacetat und 20 gr. Essigsäurehydrid in einem Erlenmeyer'schen Kolben am Rückflusskühler erhitzt; schon nach wenigen Minuten trat eine lebhafte Reaction ein, es erfolgte Bräunung der Substanz, weshalb ich nach einer Viertelstunde mit dem Erhitzen aufhörte; der Kolbeninhalt stellte jetzt eine bräunlich gefärbte, zähflüssige Masse dar, welche nach kurzer Zeit zu einem festen Krystallkuchen erstarrte. Zu demselben gab ich einen grossen Ueberschuss von Wasser, worauf das Natriumacetat in Lösung ging und die Acetylverbindung sich als flockiger Niederschlag abschied; derselbe wurde abfiltrirt und zur völligen Entfernung der Essigsäure mit kaltem Wasser gut ausgewaschen; über Schwefelsäure getrocknet, stellte nun die Acetylverbindung eine weisse, einen Stich in's Gelbliche zeigende, amorphe pulverige Substanz dar, von bitter-fadem Geschmacke. Als vorzügliche

1) Die Resultate sind auf aschenfreie Substanz berechnet.

2) Berichte d. D. Chem. Gesellsch., Bd. 11, S. 1619.

Lösungs- und Krystallisationsflüssigkeit eignet sich für die Acetylverbindungen der Kohlehydrate nach Herzfeld¹⁾ ein Gemisch von Essigsäureäthyläther und Alkohol, welches man dadurch erhält, dass man Alkohol und etwas Essigsäure einige Zeit erwärmt; sowohl in diesem Gemische, als auch in Alkohol, sowie in Aether und Chloroform war die Acetylverbindung leicht löslich, konnte jedoch nie krystallisiert erhalten werden, sondern hinterließ beim Verdunsten der Lösungsmittel stets als gummiartige Masse.

Versetzt man die conc. alkoholische Lösung mit viel Wasser, so fällt die Verbindung als flockiger Niederschlag aus: sie kann dann leicht abfiltrirt und in reinem Zustande gewonnen werden. Ein auf diese Weise als weisses Pulver dargestelltes Präparat, welches durch das Polarisationsmikroskop betrachtet eine halbkrySTALLINISCHE Structur zeigte, schmolz bei 101–102° C.

Die Zahlen der Elementaranalyse weisen auf die Formel $C_6H_7O_5 (C_2H_3O)_3$; es sind somit drei Acetylgruppen in das Molekül eingetreten.

Das über Schwefelsäure getrocknete Triacetylderivat nahm bei 100° nur ein wenig an Gewicht ab. 1,2500 gr. desselben gaben bei 100° C. 0,0060 gr. $H_2O = 0,48\%$ H_2O .

Die Verbrennungen wurden mit der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ausgeführt.

I. Angewandt: 0,4516 gr. Substanz, darin 0,0021 gr. H_2O . Gefunden: 0,6080 gr. CO_2 und 0,2281 gr. H_2O .

II. Angewandt: 0,3016 gr. Substanz, darin 0,0016 gr. H_2O . Gefunden: 0,5470 gr. CO_2 und 0,1616 gr. H_2O .

	Berechnet für $C_6H_7O_5 (C_2H_3O)_3$:	Gefunden ²⁾ :	
		I.	II.
C	50,50	49,80	49,73 ^o / ₁₀
H	5,55	5,58	5,90 >
O	44,45	—	— >

Das Triacetylderivat unseres Kohlehydrats ist demnach isomer mit den Triacetylverbindungen der Cellulose, der Stärke und der dextrinartigen Kohlehydrate.

1) Inaugural-Dissertation, Halle a. S., 1879.

2) Die Analysenresultate sind auf wasserfreie Substanz berechnet.

Das dextrinartige Kohlehydrat wird von Diastase nicht angegriffen. Zu den Versuchen diente Diastase, welche aus Malz dargestellt und durch wiederholte Ausfällung aus wässriger Lösung so weit gereinigt war, dass sie auf Fehling'sche Lösung nicht mehr einwirkte. Nachdem dieselbe auf ihre Wirksamkeit mit Stärkekleister geprüft war, setzte ich mehrere Substanzproben mit Diastase im Wasserbade während 6 Stunden einer Temperatur von nahezu 60° C. aus. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Reactionsflüssigkeit mit Fehling'scher Lösung auf die Anwesenheit von Zucker geprüft: die Prüfung ergab jedoch ein ganz negatives Resultat.

Um über die Natur des Kohlehydrats näheren Aufschluss zu gewinnen, musste vor Allem festgestellt werden, in welche Zuckerart dasselbe durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren übergeführt wurde.

Zur Verwendung kam zunächst ein noch mit geringen Mengen stickstoffhaltiger Substanz verunreinigtes Präparat: 10 gr. davon wurden in 1 Liter Wasser, welcher 30 gr. conc. Schwefelsäure enthielt, gelöst und 12 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Da sich nach dieser Zeit die Reactionsflüssigkeit schon ziemlich stark gebräunt hatte, hielt ich es nicht für rathsam, das Kochen noch länger fortzusetzen; ich goss deshalb den Kolbeninhalt in eine grosse Porzellanschale, fügte so viel aufgeschlemmtes Baryumcarbonat hinzu, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagierte, und filtrirte vom Baryumsulfat ab. Das bräunlich gefärbte Filtrat wurde auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft und wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht, wobei ein Rest als unverzuckerte Masse (wohl der Hauptsache nach stickstoffhaltige Substanz) zurückblieb.

Aus dem heissen, bräunlich gefärbten alkoholischen Auszug schieden sich während des Erkaltens noch amorphe Flocken aus: nachdem diese durch Filtration entfernt, wurde der grösste Theil des Alkohols auf dem Wasserbade abgedunstet und der nunmehr verbliebene, dunkel gefärbte Syrup

sich selbst überlassen. Nach Verfluss von ca. 2 Monaten hatte sich aus demselben eine körnige Krystallkruste abgeschieden. Die Trennung der Krystalle von dem braunen Syrup gelang am besten durch Aufstreichen derselben auf poröse Thonplatten; dieses Verfahren leistete uns auch bei späteren Darstellungen des Zuckers ausserordentlich gute Dienste.

Nach einigen Tagen konnte der allerdings noch unreine Zucker von den Platten genommen und zwischen Filtrirpapier abgepresst werden; die so erhaltene Menge Rohproduct betrug nicht mehr als 1 gr. und da es ausserhalb der Möglichkeit lag, an dieser Quantität die Eigenschaften des entstandenen Zuckers festzustellen, so musste eine neue Portion des Kohlehydrats der Behandlung mit Schwefelsäure unterworfen werden.

Diesmal wurde ein mit Phosphorwolframsäure gereinigtes Präparat verarbeitet, die Schwefelsäure 5- statt 3procentig genommen, dafür aber die Kochdauer von 12 auf 10 Stunden abgekürzt; statt die zuckerhaltigen alkoholischen Auszüge auf dem Wasserbade zum Syrup einzudampfen, wurden dieselben in Glasschalen der langsamen Verdunstung überlassen und nachdem der grösste Theil des Alkohols fort war, über Schwefelsäure gestellt. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich Krystallkrusten ab; dieselben wurden zunächst auf Thonplatten, nachher durch Abpressen zwischen Filtrirpapier gereinigt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und schliesslich aus Wasser rein erhalten.

Der Zucker krystallisirt aus Wasser, in welchem er leicht löslich ist, in kleinen warzenförmigen Krystallaggregaten, welche meist zu Krusten vereinigt sind.

In gepulvertem Zustande mehrere Tage über Schwefelsäure stehen gelassen, gibt der Zucker beim darauffolgenden Trocknen bei 100° nur noch Spuren von Wasser ab; er krystallisirt demnach ohne Krystallwasser.

Die Elementaranalyse, welche mit der bei 100—105° C. getrockneten Substanz ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat:

Angewandt: 0.3340 gr. Trockensubstanz. Gefunden: 0.4937 gr. CO₂ und 0.2060 gr. H₂O.

Diese Zahlen weisen auf die Formel $C_6H_{12}O_6$, wie folgende Vergleichung lehrt:

	Berechnet für $C_6H_{12}O_6$:	Gefunden:
C	40,90	40,31 °.
H	6,67	6,84 >
O	53,33	— >

Der Schmelzpunkt des Zuckers liegt bei 162° C. uncorr.

Das optische Verhalten wurde in dem nämlichen Soleil-Ventzke'schen Apparate geprüft, der zur Untersuchung des dextrinartigen Kohlehydrats gedient hatte. Der Zucker besitzt starkes Rechtsdrehungsvermögen; dasselbe ist am grössten bei frischbereiteten Lösungen; beim Stehen derselben nimmt das Drehungsvermögen bis zu einem bestimmten Werthe von $[\alpha]_D$ ab, um dann constant zu bleiben. Der Zucker zeigt demnach Birotation; dieselbe fällt, wie ich durch besondere Versuche festgestellt habe, nach circa 3 Stunden zum Werthe der constanten Rotation.

Versuch I.

Eine Lösung, welche in 100 cm.^3 10,0775 gr. Trockensubstanz enthielt, drehte im 200 Millimeter-Rohr $56,6^\circ$ nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +97,1^\circ$.

Versuch II.

Die nämliche Lösung nach 3 Stunden polarisirt drehte noch $47,5^\circ$ nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +81,54^\circ$.

Das Drehungsvermögen des von mir untersuchten Zuckers stimmt also überein mit demjenigen der Galactose. Meissl¹⁾ fand für letztere Zuckerart in 10procentiger Lösung bei 10° C. $[\alpha]_D = +82,58^\circ$, bei $17,5^\circ$ C. $[\alpha]_D = +80,97^\circ$; für eine Temperatur von 15° C. berechnet sich demnach $[\alpha]_D = +81,53^\circ$.

¹⁾ Journal f. pract. Chemie, Bd. 22, S. 100.

Aehnliche Werthe sind von Rindell¹⁾, Tollens²⁾ und Scheibler³⁾ für Galactose gefunden worden.

Für ein nach den Angaben Soxhlet's⁴⁾ von mir selbst aus Milchzucker (Lactobiose) dargestelltes und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigtes Galactosepräparat fand ich $[\alpha]_D = +81,01^\circ$ bei 15°C. ⁵⁾

Auch in Bezug auf den Schmelzpunkt stimmt der aus Lupinen erhaltene Zucker mit Galactose aus Milchzucker überein: beide schmelzen bei 162°C. uncorr. Nach Fittig⁶⁾ schmilzt die Galactose bei 161°C. ; die gleiche Angabe wird von Müntz⁷⁾ gemacht.

Einen weiteren Beweis für die Identität der Galactose mit dem Zucker aus dem dextrinartigen Kohlehydrat der Samen von *Lupinus luteus* ergab die Thatsache, dass beide Zucker die gleichen Oxydationsproducte liefern.

Zur Identificirung schien mir die von Barth und Hlasiwetz⁸⁾ zuerst aus Milchzucker, später von Kiliani⁹⁾ aus Galactose durch Behandeln mit Brom erhaltene Galactonsäure besonders geeignet; dieselbe zeichnet sich durch ein in kaltem Wasser schwer lösliches Cadmiumsalz aus, von der Formel $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Cd} + \text{H}_2\text{O}$ entsprechend der freien Säure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$.

Zur Darstellung des galactonsauren Cadmiums wurde 1 gr. des Lupinenzuckers mit $8 \text{ cm.}^3 \text{ H}_2\text{O}$ und 2 gr. Brom versetzt und unter öfterem Umschütteln 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, hernach das gelöste Brom

1) Die Zuckerarten von O. v. Lippmann, S. 84.

2) Berl. Berichte, Bd. XVII, S. 668a.

3) Berl. Berichte, Bd. XVII, S. 1731.

4) Journal f. pract. Chemie, Bd. 21, S. 227.

5) Eine Lösung, die in 100 cm.^3 9,9730 gr. Trockensubstanz enthielt, drehte im 200 Millimeter-Rohr $46,7^\circ$ nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +81,01^\circ$.

6) Grundriss der organ. Chemie, 1887.

7) Compt. rend., Bd. 94, S. 454.

8) Liebig's Annalen, Bd. 122, S. 96; Bd. 155, S. 136.

9) Berl. Berichte, Bd. 13, S. 2307; Bd. 17, S. 1551.

durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt und nach dem Erkalten die gebildete Bromwasserstoffsäure mit feuchtem Silberoxyd gefällt. Das durch Schwefelwasserstoff entsilberte Filtrat kochte ich mit Cadmiumcarbonat und filtrirte heiss; nach dem Erkalten des klaren Filtrats schied sich aus demselben ein weisses Krystallpulver ab; dieses wurde abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen. Eine Cadmiumbestimmung in demselben ergab:

Angewandt: 0,079 gr. Trockensubstanz¹⁾. Gefunden: 0,0315 gr. CdSO₄ oder 21,27 %; berechnet: 21,53 % Cd.

Dasselbe ist demnach für das galactonsaure Cadmium zu halten.

Mit conc. Salpetersäure liefert der Zucker wie Galactose in heissem Wasser schwer lösliche Schleimsäure; dieselbe zeigte unter dem Mikroskope das nämliche Aussehen, wie Schleimsäure aus Milchzucker, und schmolz bei 210—211° C.

Aus allen diesen Thatsachen geht wohl mit Bestimmtheit hervor, dass der beim Kochen des dextrinartigen Kohlehydrats mit verdünnter Schwefelsäure entstandene Zucker mit der Galactose aus Milchzucker vollkommen identisch ist.

Schliesslich wurde noch die Phenylhydrazinverbindung des Zuckers nach der von Emil Fischer²⁾ gegebenen Vorschrift dargestellt und auf den Schmelzpunkt untersucht. Derselbe wurde bei 170—171° C. gefunden; ein aus reiner Galactose dargestelltes Präparat zeigte den nämlichen Schmelzpunkt. Ich befinde mich hier in Uebereinstimmung mit C. Scheibler³⁾, welcher den Schmelzpunkt für Phenylgalactosazon ebenfalls bei 170—171° angibt, während derselbe von Fischer bei 182° C. gefunden worden ist (nach neueren Angaben von E. Fischer findet man den

¹⁾ Zur Analyse hatte ich leider nur diese geringe Menge Substanz zur Verfügung.

²⁾ Berl. Berichte, Bd. XVII, S. 582.

³⁾ Ebend., Bd. XVII, S. 1731.

Schmelzpunkt der reinen Substanz bei raschem Erhitzen erst bei 193--194°, bei langsamem Erhitzen wegen partieller Zersetzung tiefer, aber nicht constant).

Kohlehydrate, welche beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren Galactose geben, sind bis jetzt nur in geringer Zahl aus Pflanzen isolirt worden, obwohl sie in denselben ziemlich verbreitet zu sein scheinen.

A. Müntz¹⁾ hat eine solche Substanz aus Luzernesamen dargestellt und «la galactine» genannt. Dieser Körper ist ohne Zweifel dem von mir untersuchten sehr ähnlich; er besitzt die gleiche chemische Zusammensetzung, gibt mit Säuren die nämlichen Zersetzungsproducte und unterscheidet sich nur durch sein geringeres Rotationsvermögen (Müntz fand für «galactine» $[\alpha]_D = +84,6^\circ$).

Ich habe mir deshalb die Frage vorgelegt, ob das von mir dargestellte Kohlehydrat nicht als β -Galactin zu bezeichnen sei; im Hinblick auf die von C. Scheibler²⁾ für die dextrinartigen Kohlehydrate vorgeschlagene Nomenclatur zog ich es aber vor, ihm den Namen β -Galactan beizulegen, demzufolge von nun an das Galactin Müntz's als α -Galactan zu bezeichnen wäre.

R. W. Bauer³⁾ versuchte das Galactan Müntz's aus der im Handel vorkommenden Pflanzengallerte Agar-Agar zu isoliren, ohne dass jedoch seine Versuche von dem gewünschten Erfolge begleitet waren. Das von Bauer dargestellte Kohlehydrat konnte nicht auf sein Rotationsvermögen geprüft werden, indem dasselbe beim Erkalten der heissen, wässerigen Lösung gelatinirt und für das Polarisationsinstrument opak wurde. Bauer glaubt, dass wir in Agar-Agar eine andere physikalische Modification galactinartiger Materie als das Galactan Müntz's vor uns haben.

1) Compt. rend., Bd. 94, S. 454.

2) Neue Zeitschr. f. R.-Z.-Ind., Bd. 8, S. 277; sowie im Auszug Chem. Centralbl., Bd. XIII, S. 485.

3) Journal f. pract. Chemie, Bd. 30, S. 382.

H. Kiliani¹⁾, sowie Claësson²⁾ gelang es aus arabischem Gummi, durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, Galactose darzustellen, wobei die Beobachtung gemacht werden konnte, dass hauptsächlich diejenigen Gummisorten Galactose liefern, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure gaben. Daraus ist der Schluss zu ziehen, dass manche Sorten arabischen Gummis neben Araban eine galactanartige Substanz enthalten, die sich mit verdünnten Mineralsäuren in Galactose überführen lässt.

J. Hädicke, R. W. Bauer und B. Tollens³⁾ stellten Galactose aus Carrageen-Moos dar, indem sie dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure erhitzen.

Im Jahre 1885 ist von A. Meyer⁴⁾ ein von ihm Lactosin genanntes Kohlehydrat aus den Wurzeln von *Silene vulgaris* gewonnen worden. Diese Substanz unterscheidet sich von β -Galactan namentlich durch die Eigenschaft, nach längerem Kochen mit 80procentigem Alkohol Krystalle zu bilden, was ich beim β -Galactan nicht zu erreichen vermocht habe; dann auch durch die Eigenschaft, bei der Inversion mit verdünnten Säuren neben Galactose einen (bis jetzt nicht näher untersuchten) Zucker zu geben, der ein geringeres Drehungsvermögen als Galactose besitzt.

Zum Beweise dafür, dass bei der Inversion des β -Galactans nicht, wie dies von A. Meyer für sein Lactosin beobachtet worden ist, neben Galactose eine Zuckerart von geringerem Drehungsvermögen entsteht, invertirte ich das β -Galactan in verschiedenen Portionen nach Sachsse's Vorschrift mit verdünnter Salzsäure und bestimmte von den Inversionsflüssigkeiten, nachdem zuvor die Menge des gebildeten Zuckers durch Titration mit Fehling'scher Lösung ermittelt worden war, das Drehungsvermögen.

1) Berl. Berichte, Bd. XIII, S. 2304.

2) Ebend., Bd. XIV, S. 1270.

3) Neue Zeitschr. f. R.-Z.-Ind., 1886.

4) Berl. Berichte, Bd. XVII, S. 685.

Versuch I.

Das β -Galactan 2 Stunden mit Salzsäure gekocht. Die Lösung enthielt in 100 cm.³ 5,114 gr. Zucker (Galactose) und drehte im 200 Millimeter-Rohr die Polarisationssebene um 24,0° nach rechts; daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +81,18^\circ$.

Versuch II.

Das β -Galactan 3 Stunden mit Salzsäure gekocht. Die Lösung enthielt in 100 cm.³ 6,317 gr. Zucker und drehte im 200 Millimeter-Rohr die Polarisationssebene um 29,8° nach rechts; daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +81,61^\circ$.

Reine Galactose besitzt, wie wir früher gesehen haben, ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +81,54^\circ$; ein Werth, der mit den oben gefundenen gut übereinstimmt.

Um dem Einwande zu begegnen, als wäre die gute Uebereinstimmung im Drehungsvermögen mit Galactose zurückzuführen auf das Vorhandensein geringer Mengen unverzuckerten β -Galactans, habe ich bei Versuch II die Kochdauer absichtlich auf 3 Stunden ausgedehnt. Dieser Versuch zeigt uns jedoch, dass schon nach Verfluss von 2 Stunden sämtliches β -Galactan verzuckert war.

Die Menge des β -Galactans, in den von mir untersuchten Samen, beträgt im Mittel aus 2 Bestimmungen 6,36%¹⁾; dieselbe wurde aus der Zuckermenge berechnet, welche in einem wässerigen Auszuge — nach vorausgegangener Inversion — theils nach Allihn's gravimetrischer Methode, theils durch Titration mit Fehling'scher Lösung ermittelt worden war.

¹⁾ Auf die Trockensubstanz der entschälten Samen berechnet.