

# **Zur Kenntniss der Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen.**

Von

**Justus Anderssen.**

(Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Christiania.)

(Der Redaction zugegangen am 7. Mai 1900.)

Ueber das Vorkommen und den Nachweis des Rohrzuckers in den Pflanzen hat in dieser Zeitschrift neuerdings E. Schulze, z. Theil im Verein mit S. Frankfurt<sup>1)</sup> ausführliche Untersuchungen veröffentlicht, in denen gezeigt wird, dass genannte Zuckerart im Pflanzenreiche sehr häufig vorkommt, so häufig, dass es sogar als möglich bezeichnet wird, dass der Rohrzucker in den Blütenpflanzen nicht viel weniger verbreitet sei als das Stärkemehl.

Die Untersuchungen Schulze's, sowie fast aller früheren Forscher, die ihre Aufmerksamkeit auf das Vorkommen des Rohrzuckers gelenkt haben, beziehen sich fast ausschliesslich auf höhere Pflanzen. «Wie es mit dem Rohrzucker in den Kryptogamen steht, wissen wir nicht» (Schulze).<sup>2)</sup>

Es liegen in der That, soweit ich aus der mir zugänglichen Litteratur habe entnehmen können, jedenfalls nur sehr sparsame Angaben über Rohrzucker bei kryptogamen Pflanzen vor, und sichere Schlüsse über das Vorkommen dieses Zuckers lassen sich ausserdem aus den Angaben der älteren Litteratur häufig nicht ziehen, da meistens nur von «Zucker» oder «Süsstoff», ohne nähere Charakterisirung der betreffenden Substanz, als Bestandtheil verschiedener Pflanzen, gesprochen wird.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr., Bd. XX, S. 511 (1895) und Bd. XXVII, S. 267 (1899).

<sup>2)</sup> L. c. L. Bd. XX, S. 543 Fussnote.

In den Thallophyten scheint der Rohrzucker noch nicht nachgewiesen zu sein. Das Vorkommen bei den Moosen ist sehr zweifelhaft; Saccharose ist bei den Moosen als Bestandtheil vielleicht anzusehen (Husemann und Hilger).<sup>1)</sup> Sichere Angaben habe ich nur über die Lycopodiumsporen und die Engelsüsswurzeln finden können. Aus den erwähnten Sporen stellte Langer<sup>2)</sup> den Zucker in Krystallen dar, die in wässriger Lösung die spezifische Drehung  $[\alpha]_D = +66,4$  zeigten und somit als Rohrzucker identificirt wurden, und über Polypodium vulgare, in dessen Wurzel schon Rebling<sup>3)</sup> 5% Zucker gefunden hatte, bemerkt Flückiger<sup>4)</sup>: der bald mit Mannit, bald mit Glycyrrhizin verglichene Zucker ist ein Gemenge von unkrystallisirbarem Zucker und Rohrzucker, woraus letzterer erst nach längerer Zeit anschiesst.

In Betreff der Farnen wird in der älteren Litteratur mehrfach angegeben, dass *Aspidium Filix mas* Zucker enthalte, dessen Natur zwar nicht festgestellt wurde, den Beschreibungen nach aber mit Wahrscheinlichkeit als Rohrzucker anzusehen ist. Schon in den ersten, aus den zwanziger Jahren stammenden Untersuchungen des Rhizoms dieser Pflanze wird ein hoher Procentgehalt an süßem Extractivstoff angegeben.<sup>5)</sup> Der einzige Untersucher, der diesen Süßstoff näher beschreibt, ist Bock,<sup>6)</sup> der ihn in krystallinischem, aber noch sehr unreinem Zustande Krystallhäufchen von der Farbe des braunen Kandiszuckers gewann und als Rohrzucker oder damit nahe verwandt bezeichnet: durch seine Krystallisirbarkeit und Verhalten gegen Säuren und Alkalien schliesst sich dieser Zucker dem Rohrzucker an. Die Zuckermenge wird zu 11% angegeben — wahrscheinlich viel zu hoch. In den Blattwedeln von *Aspidium Filix mas* konnte

1) Nach Husemann und Hilger, Pflanzenstoffe, II. Aufl., S. 323.

2) Archiv d. Pharmacie, Bd. 27, 1889, S. 302.

3) Ibidem, Bd. 134, 1855, S. 41.

4) Lehrb. d. Pharmakognosie 1867, S. 155.

5) Vgl. die in Pfaff's System der Materia medica citirten Analysen von Gebhardt.

6) Archiv f. Pharmacie, 1851, S. 271–272.

Bock keinen Zucker nachweisen, ebensowenig wie im Rhizom von *Asplenium Filix femina*.

Bei Gelegenheit der im hiesigen pharmakologischen Institut angestellten, z. Th. schon anderweitig veröffentlichten Untersuchungen über die chemischen Bestandtheile verschiedener Farnrhizome war Herr Professor Poulsson auf die Vermuthung gekommen, dass der Rohrzucker in den Farnen kein seltener Bestandtheil sei, und hatte diesen Zucker aus *Rhizoma Filicis* schon in reinen Krystallen und in beträchtlicher Menge dargestellt. Da, wie aus dem Obenstehenden ersichtlich sein dürfte, unsere Kenntnisse über die Verbreitung des Rohrzuckers in den Kryptogamen noch sehr lückenhaft sind, übernahm ich gern die Fortsetzung und Ausdehnung dieser Untersuchungen auf andere Farnen und werde nachstehend die Resultate mittheilen.

Um im Folgenden Wiederholungen zu vermeiden, will ich gleich bemerken, dass zur Gewinnung des Zuckers die von Schulze angegebene Methode befolgt wurde, d. h. es wurden die getrockneten und gepulverten mittels Aether entfetteten Rhizome mit 90—91%igem Alkohol — unter Zusatz von ein wenig gebrannter Magnesia oder Calciumcarbonat, um der Inversion des Zuckers durch eventuell vorhandene Säuren vorzubeugen — ausgekocht, der alkoholische Auszug in der Wärme mit heisser Strontianlösung gefällt, der abfiltrirte Niederschlag nochmals mit Strontianlösung behandelt und nach erneutem Filtriren schliesslich mit Kohlensäure zerlegt. Das in dieser Weise erhaltene braun gefärbte Filtrat wurde zur Syrupconsistenz oder fast zur Trockne eingedampft und mit Alkohol gekocht. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich oft rasch, oft aber sehr langsam oder erst nach wiederholtem Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol die Zuckerkrystalle aus. Zur Identificirung des Rohrzuckers diente, wo die erhaltenen Quantitäten dazu hinreichend waren, die Polarisationsprobe. Oft wurden aber nur sehr kleine Mengen erhalten. Das charakteristische Aussehen und der intensiv süsse Geschmack der Krystalle, der positive Ausfall der Selwanoff'schen Reaction (Rothfärbung der Lösung und nach-



heriges Ausscheiden brauner Flocken beim Kochen mit Resorcin und Salzsäure), sowie das Verhalten der Fehling'schen Lösung oder der Schmiedeberg'schen Mannitkupferlösung gegenüber vor und nach Inversion mit verdünnter Salzsäure mussten in diesen Fällen zum Nachweis des Rohrzuckers genügen.

#### **Aspidium Filix mas Sw.**

Von dem Besitzer der hiesigen Apotheke «Orion», Herrn Gustav Hansen, wurde mir ein grosses Quantum des gepulverten mit Aether behufs Bereitung des officinellen Extractes erschöpften Rhizoms zur Verfügung gestellt.

Die Gewinnung reichlicher Mengen Rohrzuckers gelang sehr leicht. Es wurde einfach das stark süss und zu gleicher Zeit adstringierend schmeckende Pulver mit 90%igem Alkohol ausgekocht und die alkoholische Lösung nach Abfiltrirung eines schon nach wenigen Stunden ausgeschiedenen amorphen Niederschlages im verschlossenen Kolben bei niedriger Temperatur stehen gelassen.

Im Laufe einiger Tage setzten sich in reichlicher Menge harte, braune, an den Wänden festhaftende Krystalle von dem charakteristischen Aussehen des Rohrzuckers ab. Sie wurden mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt, und dann die wässrige Lösung stark eingeeengt. Der aus dem Syrup erhaltene alkoholische Auszug lieferte nun vollständig farblose und reine Krystalle.

Eine wässrige Lösung, in 25 ccm. 2,1430 g Substanz enthaltend, drehte im 200 mm. Rohr  $11,35^\circ$  nach rechts. Es berechnet sich daraus  $(\alpha_D = + 66,2$ .

#### **Aspidium spinulosum Sw.**

Der alkoholische Auszug des entfetteten Rhizomes lieferte schon beim Stehenlassen in der Kälte Rohrzuckerkrystalle, jedoch nur in sehr geringer Quantität. Er wurde daher mit Strontianlösung versetzt, und die dadurch entstandene voluminöse seifenähnliche und schwer abfiltrirbare Fällung wie oben angegeben weiterbehandelt. Die Ausbeute an schliesslich erhaltenen reinen Krystallen war erheblich geringer als bei *Aspidium Filix mas*.

Eine wässrige Lösung, die in 25 cem. 1,085 g Substanz enthielt, drehte im 200 mm. Rohr  $5,75^{\circ}$  nach rechts. ( $\alpha_D$ ) demnach =  $+ 66,24$ .

***Aspidium angulare* Kit.**

Rohrzucker scheint im Wurzelstock, aber nur in sehr geringer Menge, enthalten zu sein. Aus 270 g des getrockneten Rhizoms erhielt ich nur wenige Centigramme Krystalle, die das Aussehen unreinen Rohrzuckers besaßen, in Wasser gelöst die Resorcin-Salzsäurereaction gaben und erst nach Kochen mit verdünnter Säure die alkalische Kupferlösung reducirten.

***Aspidium marginale* Sw.**

Dieser im östlichen Nordamerika einheimische Farn, der in die Pharmacopoea U. S. aufgenommen ist, enthält nach Patterson<sup>1</sup> Glucose und Rohrzucker. Ich vermag diese Angabe nicht zu bestätigen. Das mit Aether extrahirte Rhizompulver besitzt keinen süßen Geschmack, und es gelang mir trotz vieler Versuche und Anwendung reichlicher Quantitäten des Ausgangsmaterials ebensowenig Krystalle, wie einen süßen Syrup zu gewinnen. Die Behandlung des alkoholischen Auszuges mit Strontianlösung gab auch einen nur sehr sparsamen Niederschlag.

***Asplenium Filix femina* L.**

Rohrzucker ist — entgegen der Angabe von Bock, der in dieser Pflanze keinen Zucker vorfand (siehe oben) — in reichlicher Menge vorhanden. Es gelang durch Strontianfällung u. s. w. leicht Krystalle zu gewinnen, die nach zweimaliger Umkrystallisierung aus Alkohol bei der Polarisierung die specifische Drehung des reinen Rohrzuckers zeigten.

Eine wässrige Lösung, die in 25 cem. 0,9661 g Substanz enthielt, drehte im 200 mm. Rohr  $5,125^{\circ}$  nach rechts. Daraus berechnet sich  $\alpha_D = + 66,32$ .

***Struthiopteris germanica* Wild.**

Enthält ebenfalls Rohrzucker.

Ich hatte bei der Untersuchung dieser Pflanze Gelegenheit,

<sup>1</sup> Americ. Journ. of Pharmacy, Vol. XLVII, 4. Ser. Vol. IV, 1875, S. 292. Ref. in Archiv f. Pharmacie, 1876, 8, S. 566.



die Erfahrung Schulze's zu bestätigen, dass der Zucker vor dem Umkrystallisiren zuweilen ein Aussehen besitzt, dass von der gewöhnlichen Form der Rohrzuckerkrystalle bedeutend abweicht. Aus dem alkoholischen Auszug des nach Kohlensäurebehandlung des Strontianniederschlags und Eindampfen des Filtrates resultirenden süßen Syrops schieden sich erst nach mehrwöchentlichem Stehenlassen trianguläre, bis  $1\frac{1}{2}$  cm. lange und 2–3 mm. breite, fächerförmig angeordnete, an Rohrzucker gar nicht erinnernde Krystalle aus, die aber schon bei dem ersten Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol das gewöhnliche Aussehen des Rohrzuckers annahmen.

Eine wässerige Lösung, die in 25 ccm. 0.9005 g Substanz enthielt, drehte im 200 mm. Rohr  $4.8^\circ$  nach rechts. Daraus berechnet  $[\alpha]_D = + 66.6$ .

#### ***Pteris aquilina* L.**

Die Quantität der aus 175 g des Rhizoms erhaltenen Krystalle war für die polarimetrische Prüfung zu gering. Der positive Ausfall der Resorcinreaction, das Verhalten der Fehling'schen Lösung gegenüber, sowie das Aussehen gestatteten jedoch, die Krystalle als Rohrzucker anzusehen.

#### ***Polypodium vulgare* L.**

Durch Kohlensäurezerlegung des gereinigten Strontianniederschlags und Eindampfen des Filtrates wurde ein brauner Syrup erhalten, der wie gewöhnlich mit kochendem Alkohol erschöpft wurde. Die Krystallausscheidung ging hier sehr langsam und schwierig von Statten. Selbst nach oft wiederholtem Eindampfen und Wiederaufnahme des dickflüssigen Rückstandes in Alkohol enthielt die Lösung immer noch beträchtliche Mengen einer amorphen, süßschmeckenden Substanz, die sich gallertartig ausschied. Erst nach sechswöchentlichem Stehen kamen kleine rohrzuckerähnliche, die oben öfters erwähnten Reactionen gebende Krystalle zum Vorschein. Die Resultate meiner Untersuchungen decken sich somit mit der Angabe Flückiger's, dass die Engelsüßwurzel neben umkrystallisirbarem Zucker noch Rohrzucker enthält.