

Zum Nachweis des Rohrzuckers in Pflanzensamen.

Von

E. Schulze.

(Aus dem agrikultur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)

(Der Redaktion zugegangen am 11. Juni 1907.)

Zu den Objekten, aus denen von mir und meinen Mitarbeitern Rohrzucker dargestellt worden ist,¹⁾ gehört auch eine ansehnliche Zahl von Pflanzensamen. Der Zucker wurde aus den bei Behandlung der feinzerriebenen Samen mit kochendem 90—92%igem Alkohol erhaltenen Extrakten als Strontianverbindung zur Abscheidung gebracht. Die Strontianniederschläge, in denen neben Rohrzucker fast immer noch andere Kohlenhydrate enthalten waren, wurden mittels Kohlensäure zerlegt, die vom Strontiancarbonat abfiltrierten Lösungen eingedunstet, die sirupösen Verdampfungsrückstände mit kochendem 95%igem Alkohol behandelt. Die in dieser Weise erhaltenen Lösungen lieferten, wenn sie unter einer Glasglocke über konzentrierter Schwefelsäure der langsamen Verdunstung überlassen wurden, zuweilen binnen kurzer Zeit Rohrzuckerkrystalle, zuweilen aber mußten sie, damit dieses Ziel erreicht werden konnte, zuvor noch einer Reinigung unterworfen werden. Zu diesem Zweck wurde die Lösung eingedunstet, der Verdampfungsrückstand wieder mit kochendem 95%igem Alkohol behandelt, die vom Ungelösten getrennte Flüssigkeit eventuell noch einmal in der gleichen Weise behandelt.

¹⁾ Ich verweise auf die Abhandlung von E. Schulze und S. Frankfurt, «Über die Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen, über seine physiologische Rolle und über lösliche Kohlenhydrate, die ihn begleiten», die in dieser Zeitschrift, Bd. XX, S. 511—555 zur Publikation gelangt ist, sowie auf meine unter dem gleichen Titel in Bd. XXVII, S. 267—291, veröffentlichte Abhandlung.

Die Schwierigkeiten, die in manchen Fällen bei Isolierung des Rohrzuckers zu überwinden waren,¹⁾ beruhten fast immer darauf, daß in die Strontianniederschläge neben Rohrzucker noch andere Kohlenhydrate eingegangen waren. Diese Kohlenhydrate waren fast ohne Ausnahme in kochendem Alkohol schwerer löslich als der Rohrzucker; in die zur Darstellung dieser Zuckerart von uns verwendeten Extrakte gingen sie aber in beträchtlicher Quantität ein, weil wir die zerkleinerten Samen behufs Extraktion des Rohrzuckers mit 90—92%igem Alkohol behandelten. Wir hielten es im Hinblick auf die Schwerlöslichkeit des Rohrzuckers in 95%igem Alkohol für angezeigt, etwas schwächeren Alkohol für die Extraktion zu verwenden; auch war es ja ein Zweck unserer Untersuchungen, Aufschluß über die neben Rohrzucker in den Samen enthaltenen Kohlenhydrate zu gewinnen. Will man aber die Samen nur auf das Vorhandensein von Rohrzucker untersuchen, so ist es zweckmäßiger, starken Alkohol als Lösungsmittel für den Zucker anzuwenden und die Extraktion bei einer Temperatur von ungefähr 50° vorzunehmen. Aus den so dargestellten Extrakten kann man wenigstens in vielen Fällen den Rohrzucker auch ohne Anwendung des Strontianverfahrens, also mit geringerer Mühe isolieren.

Eine zu dieser Schlußfolgerung führende Beobachtung machte ich zuerst bei Untersuchung des Samens von *Pinus Cembra* (Arve oder Zirbelkiefer). Die von den Schalen befreiten, mittels Äther entfetteten und sehr fein zerriebenen Samen wurden bei 50—60° mit absolutem Alkohol behandelt, der Extrakt bei der gleichen Temperatur langsam eingedunstet. Als der *Verdampfungsrückstand zur Entfernung des Lecithins mit Äther* behandelt wurde, verblieb eine teils sirupöse, teils krystallinische Masse. Die Krystalle wurden auf eine Tonplatte gebracht, später aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; sie erwiesen sich als Rohrzucker. Auch der sirupförmige Teil des Rückstandes lieferte Rohrzucker, als er mit kochendem 95%igem Alkohol behandelt, die dabei entstandene Lösung sodann der langsamen Verdunstung überlassen wurde. Das gleiche Re-

¹⁾ In der zweiten der oben zitierten Abhandlungen habe ich darüber nähere Angaben gemacht.

sultat erhielten wir auch, als wir die entschälten und entfetteten Arvensamen mit 95%igem Alkohol bei 50—60° C. extrahierten und den Auszug in der gleichen Weise behandelten; auch in diesem Falle verblieb nach Entfernung des Lecithins ein Rückstand, aus welchem leicht Rohrzucker in Krystallen gewonnen werden konnte. Die in diesen Versuchen erhaltenen Krystalle waren hart und von stark süßem Geschmack; ihre wässerige Lösung reduzierte die Fehlingsche Flüssigkeit erst nach dem Erhitzen mit Salzsäure oder nach der Behandlung mit Invertase. Beim Erhitzen mit Resorcin und Salzsäure gaben die Krystalle eine rote Lösung. Die Untersuchung der Krystalle im Soleil-Ventzkeschen Polarisationsapparat gab folgendes Resultat:

Eine wässerige Lösung, die in 20 ccm 1,008 g Substanz enthielt, drehte im 200 mm-Rohr bei 18° C. 19,6° nach rechts; demnach ist $[\alpha]^D = + 66,9^\circ$.

Für reinen Rohrzucker ist bekanntlich $[\alpha]^D = + 66,5^\circ$.

Diese Versuchsergebnisse beweisen, daß die von uns dargestellte Zuckerart Rohrzucker war. Ich bemerke dazu, daß das Vorhandensein von Rohrzucker in den Samen von Pinus Cembra früher schon von N. Rongger und mir¹⁾ nachgewiesen worden ist.

Was die Ausbeute betrifft, so betrug dieselbe ungefähr 2 g Zucker aus 300 g entschälten Samen (der Zucker wurde erst nach dem Umkrystallisieren gewogen).

Das gleiche Extraktionsverfahren haben wir noch auf einige andere Samenarten angewendet. Ich teile zunächst die Resultate mit, die ein mit Haselnüssen (Samen von *Corylus avellana*) angestellter Versuch lieferte. Die von den harten braunen Schalen befreiten Nüsse wurden zerstoßen und zur Entfernung des Fettes mit Äther behandelt, dann sehr fein zerrieben, nochmals mit Äther behandelt und hierauf bei einer Temperatur von 50—60° C. mit 95%igem Alkohol extrahiert. Der filtrierte Auszug wurde bei der gleichen Temperatur langsam eingedunstet, der Verdampfungsrückstand durch Behandlung mit Äther und mit Wasser in Lösung gebracht, dann in einen

¹⁾ Landwirtschaftliche Versuchsstationen, Bd. LI, S. 189—204.

Scheidetrichter übergeführt. Nachdem die ätherische und die wässerige Schicht sich voneinander geschieden hatten, wurde die letztere aus dem Trichter abgelassen, mit Barytwasser neutralisiert und in gelinder Wärme eingedunstet. Den Verdampfungsrückstand behandelten wir mit kochendem 95%igem Alkohol. Die nach dem Erkalten vom Ungelösten abgegossene Flüssigkeit lieferte, als sie unter einer Glasglocke über konzentrierter Schwefelsäure der langsamen Verdunstung überlassen wurde, bald Zuckerkrystalle, die sodann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Es waren harte, stark süß schmeckende Krystalle, die im Verhalten gegen Resorcin und Salzsäure, sowie gegen Fehlingsche Lösung und gegen Invertase mit Rohrzucker übereinstimmten. Die Untersuchung im Soleil-Ventzkeschen Polarisationsapparat gab folgendes Resultat:¹⁾

Eine wässerige Lösung, die in 20 ccm 1,00 g Substanz enthielt, drehte bei 17° C. im 200 mm-Rohr 19,2° nach rechts; demnach ist $[\alpha]^D = + 66,0^\circ$.

Diese Versuchsergebnisse beweisen, daß das in der beschriebenen Weise von uns gewonnene Produkt Rohrzucker war.

Das im vorigen beschriebene Verfahren wurde ferner noch auf zwei Substanzen angewendet, in denen früher schon sowohl von anderen, wie von uns (loc. cit.) Rohrzucker nachgewiesen worden ist, nämlich auf die Samen der Sojabohne (*Soja hispida*) und auf die als Abfall des Müllereiprozesses erhältlichen Weizenkeime (Embryonen des Weizens mit anhängenden Stückchen des Endosperms). Diese Materialien wurden, nachdem sie mit Hilfe von Äther entfettet und sehr fein zerrieben worden waren, zuerst bei einer Temperatur von ca. 50° mit absolutem Alkohol, dann bei der gleichen Temperatur mit 95%igem Alkohol extrahiert, die filtrierten Extrakte bei der gleichen Temperatur eingedunstet. Die Verdampfungsrückstände wurden mit Hilfe von Äther und von Wasser in Lösung gebracht. Nachdem die wässerigen Lösungen mit Hilfe eines Scheidetrichters

¹⁾ Die Bestimmungen wurden unter Mitwirkung von E. Winterstein und Ch. Godet ausgeführt. Die Grade unseres Apparates sind zur Umwandlung in Grade der Kreisteilung mit 0,344 zu multiplizieren.

von den ätherischen Schichten getrennt und mit Barytwasser neutralisiert worden waren, wurden sie eingedunstet, die Verdampfungsrückstände sodann mit kochendem 95 %igem Alkohol behandelt. Die in dieser Weise erhaltenen weingeistigen Lösungen lieferten beim langsamen Verdunsten unter einer Glasglocke über konzentrierter Schwefelsäure Krystalle, die aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert wurden. Sie besaßen nun das Aussehen der in gleicher Weise aus anderem Material dargestellten Rohrzuckerkrystalle,¹⁾ waren hart und von stark süßem Geschmack und zeigten gegen Resorcin und Salzsäure, sowie gegen Fehlingsche Lösung und Invertase das Verhalten des Rohrzuckers. Den Zucker auch noch durch die Untersuchung im Polarisationsapparat zu identifizieren, konnte für unnötig erklärt werden, da das Vorhandensein von Rohrzucker in den Sojabohnen und in den Weizenkeimen früher schon mit Sicherheit nachgewiesen worden ist. Es sei noch erwähnt, daß die bei Untersuchung der Sojabohnen gewonnenen beiden Extrakte, von denen der eine mit absolutem Alkohol, der zweite mit 95 %igem Alkohol dargestellt worden war, getrennt verarbeitet wurden und daß beide Rohrzucker lieferten. Von den entfetteten Weizenkeimen wurden nur 160 g, von den Sojabohnen ein bedeutend größeres Quantum für den Versuch verwendet; auch das im ersteren Falle zur Anwendung gelangte relativ kleine Quantum genügte zur Isolierung von Rohrzucker.

Für einen fünften Versuch verwendete ich endlich die Samen der Rottanne (*Picea excelsa*), die nach den früher von uns gemachten Versuchen gleichfalls Rohrzucker enthalten, jedoch nicht in großer Quantität. Ungefähr 1 kg dieser Samen wurde entfettet, dann bei einer Temperatur von ca. 50° zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit 95 %igem Alkohol behandelt.

Die Extrakte wurden ebenso verarbeitet wie diejenigen, welche aus den vorher genannten Materialien erhalten wurden. Auch in diesem Falle erhielt ich Krystalle, die nach ihrem Aus-

¹⁾ Zu bemerken ist, daß der aus den Weizenkeimen dargestellte Rohrzucker infolge einer geringen Beimengung von Raffinose zuweilen Krystalle von spießiger Form liefert.

sehen und ihrem Verhalten für Rohrzucker erklärt werden konnten.

Der Rohrzucker ließ sich aus den zuletzt genannten drei Objekten, insbesondere aber aus den Rottannensamen, auf dem im vorigen beschriebenen Wege nicht ganz so leicht isolieren, wie aus den Arvensamen und aus den Haselnüssen; die zum Verdunsten über konzentrierte Schwefelsäure unter eine Glasglocke gestellten weingeistigen Lösungen lieferten langsamer krystallinische Ausscheidungen und die Krystalle waren anfangs durch sirupöse Substanz verunreinigt, konnten aber davon durch Aufstreichen auf eine Tonplatte und darauf folgendes Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist befreit werden. Diese Erscheinung hatte ohne Zweifel ihren Grund darin, daß bei Extraktion der fein zerriebenen Samen mit Alkohol bei 50—60° neben Rohrzucker auch von den diese Zuckerart begleitenden Kohlenhydraten ein Teil in Lösung gegangen war. Bestimmt nachgewiesen wurde dies bei den Rottannensamen. Als die im Scheidetrichter von der ätherischen Schicht getrennte zuckerhaltige Lösung eingedunstet, der Verdampfungsrückstand zur Extraktion des Zuckers mit 95%igem Alkohol erhitzt wurde, blieb ein Rückstand, der beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,15 Schleimsäure lieferte. (Diese Säure schmolz, nachdem sie durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen durch Salpetersäure gereinigt worden war, bei 213°.) Jener Rückstand enthielt also ohne Zweifel etwas von dem Kohlenhydrat, welches nach den von N. Rongger und mir¹⁾ gemachten Beobachtungen in den Rottannensamen neben Rohrzucker sich findet.

Die Wahrnehmung, daß trotz der Schwerlöslichkeit des Rohrzuckers in Alkohol diese Zuckerart schon bei Behandlung der zerriebenen Samen mit absolutem Alkohol bei einer Temperatur von 50—60° wenn auch nicht vollständig, so doch zum großen Teil in Lösung geht, würde noch mehr überraschen, wenn nicht von früher her schon bekannt wäre, daß die Löslichkeit mancher Pflanzenbestandteile in Alkohol durch die Gegen-

¹⁾ Landwirtschaftl. Versuchsstationen, Bd. LI, S. 89—116.

wart anderer Stoffe stark erhöht wird. Ein Beispiel dafür bieten die in den Pflanzen vorkommenden Aminosäuren (Aminovaleriansäure, Leucin, Tyrosin, Phenylalanin usw.), die in reinem Zustande sich in Alkohol sehr wenig lösen, aber aus den getrockneten fein zerriebenen Pflanzen durch kochenden Weingeist extrahiert werden können. Daß auch die Auflösung von Kohlenhydraten in Alkohol durch das Vorhandensein anderer Substanzen befördert wird, darf aus den von mir mitgeteilten Beobachtungen geschlossen werden. Bei Anwendung von absolutem Alkohol als Extraktionsmittel wurde selbstverständlich die Auflösung von Kohlenhydraten dadurch etwas begünstigt, daß die entfetteten Pflanzensamen nicht in der Wärme getrocknet worden waren und also etwas hygroskopische Feuchtigkeit enthielten.

Das im vorigen beschriebene Verfahren zur Darstellung von Rohrzucker aus Pflanzensamen ist nicht geeignet, das von uns früher benutzte Strontianverfahren in allen Fällen zu ersetzen; das letztere Verfahren wird in der Regel den Vorzug verdienen, falls es sich um Samen von geringem Rohrzuckergehalt handelt (den Beweis dafür scheinen auch die bei Untersuchung der Rottannensamen gemachten Beobachtungen zu liefern). Aus den jetzt gesammelten Erfahrungen wird man aber eine Schlußfolgerung auf die Art und Weise machen können, in der man bei Anwendung des Strontianverfahrens die Extrakte darzustellen hat. Wir haben die zerriebenen Pflanzensamen früher mit siedendem 92%igem Weingeist behandelt, weil wir glaubten, daß bei Anwendung von stärkerem Weingeist ein Teil des in den Samen vorhandenen Rohrzuckers ungelöst bleiben könne. Jetzt hat sich aber gezeigt, daß durch 95%igen Alkohol, ja sogar durch absoluten Alkohol, schon bei einer Temperatur von 50—60° Rohrzucker aus den zerkleinerten Samen ausgezogen wird. Da nun aber ohne Zweifel durch starken Alkohol bei der angegebenen Temperatur von den neben Rohrzucker vorhandenen Kohlenhydraten in der Regel nur wenig gelöst wird, so ist ein in dieser Weise dargestellter Extrakt für die Isolierung des Rohrzuckers nach dem Strontianverfahren geeigneter, als ein mit Hilfe von siedendem 92%igem Alkohol dargestellter Auszug, in den diese Kohlenhydrate in größerer

Quantität eingegangen sind; denn die Darstellung von Rohrzucker aus dem Strontianniederschlag gelingt um so leichter, je geringer die neben Rohrzucker in diesem Niederschlage sich vorfindende Kohlenhydratmenge ist.

Ob man durch Behandlung der entfetteten und fein zerriebenen Samen mit absolutem oder 95 %igem Alkohol bei 50—60° C. den in den Samen vorhandenen Rohrzucker vollständig extrahieren kann, ist eine nicht leicht zu beantwortende Frage. Die Samen enthalten in der Regel neben Rohrzucker noch andere invertierbare Kohlenhydrate, die meistens in Alkohol schwerer löslich sind, als die genannte Zuckerart; es ist daher in der Regel nicht leicht zu entscheiden, ob der bei Behandlung der Samen mit Alkohol verbliebene Rückstand ganz frei von Rohrzucker ist oder nicht.
