Ueber die Kohlenhydrate aus den Samen von *Phaseolus Mungo* (Lu-tou).

Von
Syozi MIKI

(Eingegangen June 30, 1931)

Die Gehalte an den Kohlenhydrate, angegeben in Prozenten der Trokensubstanz von Lu-tou, sind im folgenden:

1. Rohfaser	4.66%	4. Methylpentosan	Null
2. Pentosan	5.27%	5. Reduktionszucker	Null
3. Galaktan	1.03%	6. Totale loesliche Kohlenhydrate	66.02%
		(als Staerke)	
Loesliche Kohlenhydrate {	1. Die in heissem 95%igem Alkohol loeslichen		
	Kohlenhydrate (als Glukose)		
	2. Dextrin	2.02%	
	3. Staerke	3.40%	
	4. Hemicellulose und die anderen (als Galaktose)	57.00%	
		3.03%	

Ueber die in heissem 95%igem Alkohol loeslichen Kohlenhydrate.

Die mit Hilfe von Aether entfetteten, fein gepulverten Bohnen wurden mit heissem 95%igem Alkohol wiederholt ausgezogen. Die Beimischungen wurden mit Bleiessig, das Filtrat mit H₂S behandelt, dann wurden mit NH₃ neutralisiert und eingedunstet zum Sirup.

Durch die qualitativen Proben ist nachgewiesen worden, dass der dabei gewonnene Sirup, der Fehlingsche Loesung nicht reduziert, bei der Hydrolyse durch die verduennten anorganischen Saeure Glukose, Fruktose, Galaktose und Pentose (Xylose) lieferte. Dagegen liess sich keine Mannose nachweisen.

Isolierung und Nachweis der Raffinose und des Rohrzuckers.

a) Raffinose.

Der bei Zerlegung des Strontiumniederschlags, das aus der 80%igen Alkoholloesung des Sirups dargestellt wurde, erhaltene Sirup wurde mit Methylalkohol behandelt, um den darin enthaltenen Raffinose zu loesen. Aus der Methylalkoholloesung des Sirups konnte die Raffinose in Krystallen isoliert werden. Sie wurde durch Bestimmung der bei der Oxydation mit Salpetersaeure erhaltenen Schleimsaeuremenge (22.56%), ihres spezifischen Drehungsvermoegens ($[\alpha]_D^{20.5} = 104.8^\circ$) und auch noch durch eine Krystallwasserbestimmung u. s. w. identifiziert.

b) Rohrzucker.

Aus dem in Methylalkohol ungeloeset gebliebenen Teile des Sirups konnte der Rohrzucker ohne Schwierigkeit in Krystallen gewonnen werden. Er hat die folgenden Eigenschaften: Monokline Krystalle. Schmelzpunkt 186° . $[\alpha]_D^{20.5} = 66.49^\circ$.

Folglich ist wahrscheinlich, dass in den in heissem 95%igem Alkohol loeslichen Kohlenhydrate die Raffinose und der Rohrzucker vorhanden sind.

Ueber die in heissem 95%igem Alkohol unloelichen, in kaltem Wasser loeslichen Kohlenhydrate.

Nach folgendem Verfahren sind das Dextrin I, Dextrin II und Dextrin III isoliert worden.

Dextrin I.

Das Dextrin I ist nahezu identisch mit dem Amylodextrin von Lintner und Duell.

Einige Eigenschaften von Dextrin II sind aehnlich mit den des Erythro-dextrins von Lintner und Duell, jedoch darauf man lieber das dabei gewonnene Dextrin II fuer ein Gemisch von Dextrin I und im folgenden erwachntes Dextrin III halten.

Dextrin III.

Weisses, amorphes Pulver, loeslich in 70%igem Alkohol, unloeslich in 90%igem Alkohol. Jodreaktion rod. Reduktionsvermoegen Null. Bleiessig erzeugt in 5%iger Loesung einen Niederschlag; Barytwasser und Phosphowalfraumsaeure geben in 5%iger Loesung keine Faellung.

Staerke

Die Staerke von Lu-tou ist elliptisch (etwa 0.02~0.03 mm. im Durchmesser) und enthaelt die folgenden Nichtkohlenhydrate :

Asche 0.14% : P_2O_5 0.0675% : SiO_2 0.0641% : Die assoziierten Fettsaeuren 0.60%.

Ueber die Verzuckerung der Staerke von Lu-tou.

Die Resultate der Bestimmung des durch Verzuckerung von Lu-toustaerke, Weizenstaerke, Maisstaerke, Kartoffelstarke, Glutinoese Reistaerke, Gewoehnliche Reistaerke und Kaoliangstaerke mit Taka-Diastase entstandenen Reduktionszuckers sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Diastase-Wirkung Stunden	1	3.5	5	20
Kartoffelstaerke	1.4352g	1.7524	1.9448	2.2841
Lu-toustaerke	1.2808	1.6873	1.8093	2.2598
Kaoliangstaerke (Huan Nien)	1.2808	1.6645	1.7821	2.2370
Kaoliangstaerke (Hei Ko)	1.2683	1.6417	1.7294	2.1661
Weizenstaerke	1.2683	1.5533	1.6351	2.1661
Maisstaerke	1.2568	1.5256	1.6121	2.1430
Glutinoese Reistaerke	1.2568	1.5028	1.5891	2.1430
Gewoehnliche Reistaerke	1.2455	1.4800	1.5659	2.1205

Wie man aus der Tabelle zu erschen vermag, ist die Verzuckerung von Lu-toustaerke mit Taka-Diastase besser als die anderen ausserdem Kartoffelstaerke.

Aber bei 3 stuendiger Verzuckerung der schon oben angegebenen verschiedenartigen Staerke mit 2.2%iger Salzsaeure im kochenden Wasserbade liefert Lu-toustaerke die groessere Glukosemenge als Glutinoese Reistaerke, Maisstaerke und Kaoliangstaerke (Huan Nien) und die kleinere als die anderen.

Hemicellulosen.

Durch Anwendung von Norris und Preece-Methode (Bioch. J., **24**, 59, 1930), mittels welcher sie aus den Weizenkleien die verschiedenen Hemicellulosen herstellten, wurden die Hemicellulose I und Hemicellulose II aus

Lu-tou isoliert.

Hydrolyse der Hemicellulose I und Hemicellulose II mit Schwefelsäure.

Sie geschah mit der 50-fachen Menge 3%iger Schwefelsäure durch 4-stündiges Erhitzen im kochenden Wasserbade und die mit Barytwasser entsäuerten Flüssigkeiten wurden eingedampft zum Sirup.

Nachweis der Xylose in den Sirupe.

Aus den Sirupe der Hemicellulose I und Hemicellulose II wurden die Krystalle des Bertranschen Cadmiumbromxylonates erhalten, welches nach dem Umkrystallisieren Folgendes ergab.

$C_5H_9O_6CdBr + H_2O$	Ber.	Br	21.28,	Cd	29.94
I	Gef.	Br	21.35,	Cd	29.61
II	Gef.	Br	21.43,	Cd	29.70

Isolierung und Nachweis der Arabinose.

Durch Anwendung der von Maurenbrecher und Tollens (B., **39**, 3576, 1906) angegebenen Methode der Trennung von Arabinose und Xylose auf diese Sirupe wurden die Krystalle des I-Arabinose-Diphenyl-Hydrazons (Schmelzp. 204°) erhalten. Durch die Zersetzung des dabei gewonnen Hydrazons mit Formaldehyd, wie Ruff und Ollendorf (B., **32**, 3236, 1899) angaben, ist Arabinose isoliert worden.

$$I \quad [\alpha]_D^{21} = +103.8^\circ : \quad II \quad [\alpha]_D^{21} = +104.7^\circ$$

Nachweis der Galaktose.

Bei der Oxydation durch verdünnte Salpetersäure (S. G. 1.15) lieferten die beiden Sirupe Schleimsäure (Schmelzp. 204°), welches Ca-Salz Folgendes ergab.

$CaC_6H_8O_8 + 1 \frac{1}{2} H_2O$	Ber.	CaO	20.38
I	Gef.	CaO	19.87
II	Gef.	CaO	19.92

Die Proben auf den anderen Zuckerarten.

Die bei der Hydrolyse von Hemicellulose I und Hemicellulose II mit Schwefelsäure erhaltenen beiden Sirupe gaben die Tollenssche Naphtoresorcin-Reaktion. Dagegen hatten die Versuche zur Gewinnung von Mannosephenylhydrazon aus den Sirupen keinen Erfolg und die Pinoff-Schiwanoffsche Probe auf Ketosen gleichfalls eine negative Resultate gab.

Die in den beiden Hemicellulosen vorhandenen Mengen von Pentose-, Galktose-, und Uronsäure-Gruppe sind in folgender Weise bestimmt:

Hemicellulosen	I	II
Ausbeute an Furfurol	40.80%	36.52%
Ausbeute an CO ₂	2.30%	3.85%
Uronsäure Anhydrid (CO ₂ × 4)	9.20%	15.40%
Furfurol aus Uronsäure-Gruppe	1.54%	2.57%
Furfurol aus Pentose-Gruppe	39.26%	33.95%

Aus dem Angegebenen geht hervor, dass die Hemicellulose I aus 9.2% Uronsaeure Anhydrid, 73.4% Arabinose und Xylose (als Anhydroarabinose) und 17.4% Anhydrogalaktose und die Hemicellulose II aus 15.4% Uronsaeure Anhydrid, 63.5% Arabinose und Xylose (als Anhydroarabinose) und 21.1% Anhydrogalaktose besteht.

On the Chemical Properties of the Flavon-derivative Contained Tobacco Leaves with Special Reference to the Colour and Qualities of Cured Leaves.

By

Hiroshi HASEGAWA

(Received August 6, 1931)

Summary.

1) The most important character for grading a cured tobacco leaf is its colour.

2) According to the traditional opinion the colouration of cured tobacco leaves is due to phlobaphene, which is derived from oxydation of tannine by the action of oxydase (O. Loew: Ztbl. Bakt. 2te Abt. VI. 108, 673, 1900).

3) It was now proved that a flavon-derivative is contained always in fresh tobacco leaves and also in nearly all kinds of cured tobacco leaves.

4) The flavon-derivative extracted from fresh tobacco leaves was identified with quercetin-rhamno-glucoside "Rutin ($C_{27}H_{32}O_{16} \cdot 2H_2O$)" on the ground of several physical and chemical properties.

5) The colour-change of the ordinary Japanese tobacco during its curing process may be divided practically into four stages, i. e.

1st : the drying leaves yet show a "greenish colour",

2nd: the leaves turn "yellowish" (yellowing stage),

3rd: the leaves become almost "brownish" (brownish stage),

4th: the leaves show a "nearly unchangeable brown colour" (fixed colour stage).

Microscopical observations upon the development and distribution of colouring matter in the leaf-cells from these four stages gave following results.

In the 1st stage the epidermal cells are colourless, but the palisade and inner parenchymatous cells are filled with chloroplasts. In the 2nd stage epidermal cells appear yet colourless, but the palisade and inner parenchymatous cells are losing their green colour and turning yellow, owing to the