

**240. H. Hübner: Zur Geschichte der isomeren Benzolverbindungen.**

(Eingegangen am 16. Juni.)

Die Bemerkung von Ladenburg (diese Berichte VIII, 677) zu der Untersuchung über Nitrilanilide und deren Verhalten gegen Wasserstoff von Rudolph und mir (d. Ber. VIII, 472) veranlasst mich zu folgender Erklärung:

Ladenburg scheint zu glauben, ich hielte die Einordnung der isomeren Verbindungen in Reihen durch geeignete Ueberführung in einander nicht für durchführbar.

Eine solche Ansicht ist mir aber gar nicht in den Sinn gekommen; ich sage ausdrücklich: „die Glieder dieser Reihe können durch gewisse geeignete Umwandlungen in einander übergeführt werden.“ Allerdings besitzen wir nur sehr wenige hierzu geeignete Umsetzungen, besonders wenn man, wie geschehen ist, freilich meiner Ansicht nach bisher ohne Grund<sup>1)</sup>, die wichtigen Umwandlungen durch die Griess'schen Diazoverbindungen für ungeeignet zu diesem Zwecke erklärt. Man sollte daher kein Mittel verwerfen, das dazu beitragen kann, die Zusammengehörigkeit der Glieder dieser Reihen auch ohne Ueberführung in einander festzustellen.

Mir war es aber mit meinem Vorschlage darum zu thun, das Gemeinsame in der Natur der Verbindungen jeder der drei fraglichen Reihen hervorzuheben, da solche Eigenschaften zur Aufdeckung der näheren Beziehungen der Bestandtheile im Molekül der Verbindungen führen können.

Die angeführten Bildungsweisen und Kennzeichen scheinen mir, so weit ich sie für sicher hingestellt habe, auch nicht willkürlich zu sein.

Endlich möchte ich bemerken, dass ich nicht weiss, auf welche meiner Aeusserungen sich die Bemerkung bezieht, ich sei betroffen gewesen, gerade in der Orthoreihe „innere Condensation“ anzutreffen.

Göttingen, den 12. Juni 1875.

**241. E. Reichardt: Pararabin, ein neues Kohlehydrat.**

(Eingegangen am 16. Juni.)

Die Untersuchungen Scheibler's über die Arabinsäure, früher Metapectinsäure, (diese Berichte I, 59 und VI, 612) haben in mehrfacher Beziehung Interesse.

Scheibler selbst gelangte zu der Prüfung bei seinen unermüden Forschungen über Zuckerfabrikation und alle damit in Ver-

<sup>1)</sup> Meyer und Wurster, Ann. Chem. 171, 57.

bindung stehenden Erscheinungen, und verdanken wir diesem Studium so manche schöne Entdeckung. Die Nachweisung der Arabinsäure und Identität derselben mit der Metapectinsäure, wie mit der Substanz des arabischen Gummi's hat namentlich in ersterer Beziehung auch in so fern Wichtigkeit, als hierdurch ein wesentlicher Theil des sogenannten Pflanzengewebes als Kohlehydrat, überführbar in Zucker und somit jedenfalls als gut verdauliches Nahrungsmittel erkannt wurde.

Dies führte mich zur weiteren Prüfung der Pflanzengewebe namentlich in Beziehung zu den verdünnten Säuren. Die unverdauliche Cellulose wird bekanntlich erst nach Behandeln mit Alkalien und Säuren von bestimmter Concentration, gewöhnlich von 5 pCt. Gehalt, erhalten. Mehr Alkali oder stärkere Säure wirken allerdings immer noch weiter umändernd und lösend ein, jedoch ist es wohl nicht denkbar, dass für die Beurtheilung der Verdauungsfähigkeit des Pflanzengewebes man stärkere Concentration anwenden müsse. Wahrscheinlich ist der Pflanzenfresser bei dem gewöhnlichen, nicht zu langsam vorschreitenden Verdauen nicht einmal im Stande, so weit die festen Pflanzengewebstheile zu verflüssigen, als es durch Einwirkung fünfprocentiger Lauge und Säure geschieht.

Scheibler entzog nun dem Pflanzengewebe der Runkelrübe, nach Entfernung der an und für sich durch Wasser, Alkohol u. s. w. zu lösenden Stoffe, durch Alkali einen leicht Gallerte gebenden Körper, nach der Darstellungsweise völlig Fremy's Metapectinsäure, und erwies dieselbe endlich als Kohlehydrat, durch Säuren einen sehr gut krystallisirenden, direct aber nicht gährungsfähigen Zucker, Arabinose, liefernd.

Zunächst kann ich diese Beobachtungen vollständig bestätigen, namentlich auch die Ueberführung der Arabinsäure in den so leicht krystallisirbaren Zucker.

Um jedoch auch die Einwirkung verdünnter Säuren auf das Pflanzengewebe kennen zu lernen, liess ich durch meinen damaligen Assistenten Hrn. Kayser, jetzt am Gewerbemuseum in Nürnberg, dieses Verhalten prüfen.

Als Object wurden sowohl Möhren, wie Runkelrüben gewählt, und dieselben nach dem Zerreiben durch Pressen vom Saft befreit, der Pressrückstand mit Wasser völlig ausgelaugt, sodann mit Alkohol behandelt, um alles Lösbare zu entfernen, namentlich konnte in den ablaufenden Flüssigkeiten keine Spur von Zucker mehr aufgefunden werden.

Das so erhaltene Pflanzengewebe wurde mehrere Stunden mit einprocentiger Salzsäure digerirt, sodann bis zum Kochen erhitzt und die Flüssigkeit durch Abpressen geschieden. Zusatz von Alkohol schied aus dieser Flüssigkeit sehr rasch einen gallertartigen bis flockigen Niederschlag ab, d. h. die Gallerte besass die Form von kleinen, zu-

sammengeballten, durchscheinenden Massen. Dieselben wurden durch Waschen mit Alkohol vollständig von der Säure befreit und gaben sodann nach dem Trocknen bei 100° C. ein leicht zerreibliches, weisses Pulver. Letzteres quillt mit Wasser ziemlich rasch zu einer Gallerte auf, welche sich auf Zusatz einer Säure und beim Erwärmen löst. Alkalien wie Alkohol fällen die Substanz sofort wieder aus, bei längerer Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure in der Wärme konnte jedoch kein Zucker, wie bei Scheibler's Arabinsäure, erhalten werden.

Die aus der salzsauren-Lösung durch Alkohol gefällte und bei 100° C. vollständig getrocknete Substanz enthielt noch 1.81 pCt. Asche, aus etwas Eisenoxyd und Gyps bestehend. Die Elementaranalyse ergab, nach Abzug der Asche, folgende Resultate:

	I.	II.	III.		Berechnet.
C	41.77	41.65	41.90	C <sup>12</sup>	42.10
H	6.45	6.21	6.46	H <sup>22</sup>	6.43
O	51.78	52.14	51.64	O <sup>11</sup>	51.27

somit die Formel, wie sie Scheibler für die Arabinsäure — früher Metapectinsäure — erhielt.

Bei den Prüfungen des von der Abscheidung erhaltenen alkoholischen Filtrates erwies das letztere stets Zucker, welcher sich jedenfalls aus Scheibler's Arabinsäure durch die Einwirkung der Säure erzeugt hatte. Desshalb wurde bei weiteren Versuchen die Arabinsäure durch Behandeln mit verdünntem Alkali erst entfernt und hierauf erst verdünnte Salzsäure nach obiger Darstellungsweise in Anwendung gebracht. Nunmehr wurde in dem später folgenden alkoholischen Filtrate kein Zucker mehr erhalten, somit die obige Voraussetzung völlig bestätigt.

Wegen der sonst so grossen Uebereinstimmung mit der Arabinsäure Scheibler's ist vorläufig für dieses Kohlehydrat der Name Pararabin gewählt worden.

Scheibler's Arabinsäure reagirt in der Lösung sauer, das Pararabin neutral, erstere zersetzt sogar Carbonate, letzteres nicht, erstere verhält sich demnach, wie auch der Name gegeben, als Säure, das Pararabin als indifferenten Körper.

Arabinsäure giebt bei Einwirkung von verdünnter Säure den krystallisirbaren Zucker Arabinose, Pararabin erleidet diese Umwandlung nicht.

Die Arabinsäure wird durch Alkali in Lösung gebracht und durch Säuren wie Alkohol daraus gefällt, das Pararabin kann aus der sauren Auflösung durch Alkali gefällt werden. Lässt man jedoch das Alkali längere Zeit einwirken oder erwärmt damit, so löst sich allmählich, in der Wärme ziemlich schnell, dasselbe auf, und ist nun in Arabinsäure übergegangen, d. h. sämtliche Reactionen auf diese treffen nun-

mehr ein, namentlich auch die Bildung von Arabinose bei Einwirkung von Säure.

Das von sämtlichen in Wasser, Alkohol oder Aether löslichen Stoffen befreite Pflanzengewebe, zunächst die Möhren und Rüben, enthielt demgemäss noch 2 gallertgebende Kohlehydrate, eine durch Alkali in Lösung gelangende Säure — Arabinsäure — und einen durch Säuren entziehbaren indifferenten Körper — Pararabin — letzteres in erstere überführbar.

Um die Menge dieser beiden Körper etwas näher zu bestimmen, wurde frisch mit Wasser und Alkohol behandeltes Rübengewebe zuerst der Einwirkung von verdünnter Natronlösung, sodann der verdünnten Säure ausgesetzt.

Die Natronlösung entzog 38.5 pCt. und quoll bei dieser Einwirkung das rückbleibende stark auf zu einer durchscheinenden, gallertartigen Masse, von welcher dann bei der späteren Behandlung mit Salzsäure noch 54.0 pCt. in Lösung gelangten, in Summa 92.5 pCt. Die Berechnung gründet sich auf die Bestimmung der Trockensubstanz der so erhaltenen, frischen Pressrückstände. Somit bleiben nun noch 7.5 pCt. der Pressrückstände als unverdauliche Cellulose übrig.

Das Pararabin giebt sowohl mit Blei, wie Baryt Verbindungen, die erstere entspricht der Formel  $C^{24} H^{42} PbO^{22}$ , letztere  $2(C^{12} H^{20} BaO^{11}) + 3H^2O$ .

Die jetzt in grosser Masse in den Handel kommende, aus China stammende Pflanzengallerte Agar-Agar ergab sich bei der Untersuchung gleichfalls als Pararabin zu erkennen, d. h. löslich in verdünnter Säure, durch Alkalibehandlung überführbar in Arabinsäure und dann ebenfalls bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Arabinose liefernd.

Die Wichtigkeit, welche Scheibler der Arabinsäure beimisst für das Vorkommen in Pflanzensäften, besonders Rübensäften, dürfte wohl in gleichem Grade dem Parabin angehören, dessen Lösung bei Sauerwerden der Säfte oder sauren Pflanzensäften überhaupt erfolgen würde, was mit den praktischen Erfahrungen sehr übereinstimmt.

Scheibler fand ferner die Arabinsäure in verschiedenen Jahren sehr wechselnd in der Menge, was ich gleichfalls nur bestätigen kann, namentlich aber auch bei den Untersuchungen anderer Pflanzengewebe, z. B. Stroh u. s. w.; diese Prüfungen befinden sich eben im Anfange. Bald kommt mehr Arabinsäure, bald mehr Pararabin vor oder nur das eine von beiden.

Wie weit noch eine besondere Gruppe der „Pectinkörper“ aufrecht zu erhalten sei, mag der Gegenstand einer grösseren, anderen Orts zu veröffentlichen Arbeit bleiben.

Jena, im Juni 1875.