

544. Heinrich Kiliani: Ueber die Identität von Arabinose und Lactose.

(Eingegangen am 13. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beim Erhitzen von arabischem Gummi mit verdünnter Schwefelsäure entstehen nach den Angaben von Scheibler ¹⁾ drei Produkte:

1) Ein krystallisirter, nicht gährungsfähiger Zucker (Arabinose) von der Formel $C_6H_{12}O_6$, der nicht mit Dextrose identisch ist und durch Salpetersäure nicht zu Schleimsäure oxydirt werden soll.

2) Ein nicht krystallisirender Zucker, der wahrscheinlich gährungsfähig ist.

3) eine Säure, deren Barytsalz in Weingeist unlöslich ist.

Fudakowski ²⁾ hat dann dieselben Produkte durch Einwirkung von künstlichem Magensaft auf Arabinsäure dargestellt und behauptet, dass keine der beiden so gewonnenen Zuckerarten bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure liefere.

Diese sehr auffällige Angabe (denn aus Arabin selbst entsteht bekanntlich sehr leicht Schleimsäure), sowie die zur völligen Charakterisirung des krystallisirten Gummizuckers nicht ausreichenden Angaben Scheibler's veranlassten mich, eine genauere Untersuchung der Arabinose vorzunehmen, wobei sich ergab, dass dieselbe identisch ist mit der Lactose.

Darstellung der Arabinose. Dieselbe gelang am besten nach folgender Methode: 1 Th. reines arabisches Gummi wurde mit 8 Th. 2procentiger Schwefelsäure in einer Schale etwa 18 Stunden unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Die braunrothe Flüssigkeit wurde dann mit Barythydrat genau neutralisirt, die vom schwefelsaurem Baryt abfiltrirte Lösung bis zur Syrupconsistenz eingedampft und der Syrup mit dem dreifachen Volumen 90procentigen Weingeists anhaltend kräftig geschüttelt, bis durch Weingeist nur noch Spuren ausgezogen wurden. Die weingeistige Lösung wurde, nachdem sie durch Stehenlassen sich geklärt hatte, decantirt, der grössere Theil des Weingeistes durch Destillation, der Rest desselben durch Abdampfen entfernt und der so gewonnene, roth gefärbte Syrup über Schwefelsäure gestellt. Nach etwa 8 Tagen begann derselbe zu krystallisiren und verwandelte sich allmählich in eine scheinbar völlig feste, beim Verreiben aber etwas klebrig erscheinende Krystallmasse. Diese wurde nun mit wenig Weingeist geschüttelt, wodurch eine dunkel gefärbte Lösung entstand, die von dem heller gefärbten, ungelösten Rückstande zunächst durch Absaugen, dann durch Auftragen der auf dem Filter verbliebenen Masse auf poröse Thonplatten getrennt wurde,

¹⁾ Diese Berichte I, 58—108; VI, 612.

²⁾ Ibid. XI, 1073.

Der auf den Thonplatten verbleibende, gelblich gefärbte Zucker kann dann durch Umkrystallisiren aus Weingeist völlig gereinigt werden.

Sehr zu beachten ist bei der Darstellung der Umstand, dass der Zucker sich in Alkohol um so leichter löst, je unreiner er ist. Die völlig reine Arabinose ist selbst in kochendem 90procentigem Weingeist schwer löslich.

Die zum Vergleiche benutzte Lactose wurde mir von Hrn. Soxhlet gütigst überlassen.

Zusammensetzung und Eigenschaften.

Die aus wässriger Lösung krystallisirte Arabinose verliert nach dem Trocknen über Schwefelsäure beim Erhitzen auf 100° kein Wasser mehr. Ebenso verhält sich nach Soxhlet ¹⁾ die Lactose.

Die aus Alkohol krystallisirte, bei 100° getrocknete Arabinose hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$.

0.3791 g Substanz lieferten 0.5537 g CO_2 und 0.2298 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	40.00	39.83 pCt.
H	6.66	6.73 -

Die Arabinose zeigt, ebenso wie die Lactose, die Erscheinung der Birotation. Bei einer Lösung wurde für $[\alpha]_D$ sofort nach der Auflösung gefunden 145° , 15 Stunden später aber 87° ; bei einer anderen Lösung war $[\alpha]_D$ gleich nach der Auflösung 143° , $2\frac{1}{2}$ Stunden später 98° . Dagegen blieb der Drehungswinkel constant, als die Auflösung $\frac{1}{4}$ Stunde in kochendem Wasser erwärmt und die Ablesung sofort nach dem Erkalten vorgenommen wurde. Die betreffende Lösung enthielt 4.62 Gewichtsprocente Arabinose, hatte das spec. Gew. 1.0186 und ergab bei einer Röhrenlänge von 1 dm $\alpha = 3.71^{\circ}$ bei $18^{\circ} C$. Hieraus berechnet sich (unter Correktion des spec. Gewichts für 4°) $[\alpha]_D = 79.00^{\circ}$.

Nach Meissl ²⁾ sollte für obige Lösung $[\alpha]_D = 79.75^{\circ}$ sein, wenn der betreffende Zucker Lactose ist.

Arabinose wie Lactose reduciren Fehling's Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur; die wässrige Lösung beider giebt mit einer Mischung von Bleiessig und Ammoniak einen weissen Niederschlag, der beim Erhitzen roth wird ³⁾.

Nach Scheibler wird die Arabinose durch Hefe nicht in Gährung versetzt; ich kann dies auf Grund meiner Versuche bestätigen; ebenso verhält sich aber auch (entgegen den Angaben von Pasteur ⁴⁾ und Fudakowski) die reine Lactose. Eine 5.7 procentige Lactoselösung

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. [2], 21, 271.

²⁾ Journ. f. pr. Chem. [2], 22, 100.

³⁾ Vergl. Schmidt, Ann. Chem. Pharm. 119, 102.

⁴⁾ N. Ann. chim. phys. 58, 356.

war nach 6tägigem Stehen mit Hefe noch nicht in Gährung übergegangen, während eine Rohrzucker- und Stärkezuckerlösung von gleicher Concentration schon nach 12 Stunden durch dieselbe Quantität derselben Hefe in lebhafte Gährung gebracht wurden. Das Resultat war das gleiche, nachdem der Lactoselösung etwas Fleischextract als Hefenährungsmittel zugefügt worden war.

Die Angaben von Scheibler und Fudakowski, dass die Arabinose durch Oxydation mit Salpetersäure nicht in Schleimsäure verwandelt werde, sind nicht richtig.

Ich erhielt durch vorsichtiges Erhitzen von 7.5 g Arabinose mit 40 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 im Wasserbade etwa 5.6 g Schleimsäure, oder 64 pCt. der theoretischen Menge.

0.2271 g der einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Säure lieferten 0.2815 g CO₂ und 0.1010 g H₂O.

	Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₈	Gefunden
C	34.28	33.81
H	4.76	4.93

Die von der ausgeschiedenen Schleimsäure abfiltrirte Flüssigkeit enthielt neben unzersetztem Zucker nur sehr wenig Oxalsäure.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Arabinose wie auf Lactose bildet sich Dulcit. Die aus Arabinose dargestellte, aus heissem Wasser umkrystallisirte und bei 100° getrocknete Substanz hatte den Schmelzpunkt 185°.

0.1864 g Substanz gaben 0.2693 g CO₂ und 0.1324 g H₂O.

	Berechnet für C ₆ H ₁₄ O ₆	Gefunden
C	39.56	39.37
H	7.69	7.88

7.8658 g einer bei 15° C. gesättigten, wässrigen Lösung der Substanz hinterliessen 0.2225 g bei 100° getrockneten Rückstand; 100 Th. Wasser von 15° lösen also 2.91 Th. Dulcit¹⁾).

Es unterliegt sonach keinem Zweifel, dass der beim Erhitzen von arabischem Gummi mit verdünnter Schwefelsäure entstehende krystallisirte Zucker Lactose ist. Es ist somit auch zwecklos, diesen Zucker mit dem besonderen Namen „Arabinose“ zu belegen.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass schon Berthelot²⁾ die Vermuthung aussprach, dass Arabinose und Lactose identisch seien.

Die Untersuchung der gleichzeitig mit der Lactose aus dem Gummi entstehenden Produkte ist in Angriff genommen.

München, den 9. December 1880.

¹⁾ Vergl. Gilmer, Ann. Chem. Pharm. 123, 337; Erlenmeyer und Wanklyn, Ann. Chem. Pharm. 135, 132; Hecht, Ann. Chem. Pharm. 165, 148.

²⁾ Chimie org. II, 249.