

Ritthausen fand für eine Lösung der Glutaminsäure in Salpetersäure

$$[\alpha]_D = + 34.7^\circ.$$

Diese Differenz beider Bestimmungen kann nicht überraschen, da die in Anwendung gebrachte Menge Salpetersäure hierbei offenbar von grossem Einfluss ist. Ich gedenke späterhin hierauf noch besonders zurückzukommen.

Für den Augenblick mag aus dem Vorstehenden nur gefolgert werden, dass die Glutaminsäure selbst und deren Lösungsn in Säuren rechts, die neutralen Salze (und wahrscheinlich die alkalischen Lösungen) derselben links drehen.

409. C. Scheibler: Ueber die Nichtidentität von Arabinose und Lactose.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 23. Juni 1884.)

(Eingegangen am 25. Juli.)

Vor 16 Jahren ¹⁾ veröffentlichte ich eine Mittheilung, in der ich zeigte, dass eine zuerst von Fremy aus dem Fleische der Runkelrüben dargestellte und Cellulosesäure, später Metapectinsäure benannte Säure die Ebene des polarisirten Lichtes stark links dreht und dass diese Säure bei der Einwirkung starker Mineralsäuren einen rechts drehenden, schön krystallisirenden Zucker (Pectinose) liefert. Später ²⁾ machte ich dann bekannt, dass man den Pectinzucker auch aus dem Gummi arabicum gewinnen könne, weshalb ich demselben von da ab den Namen Arabinose beilegte.

In neuerer Zeit ³⁾ hat nun Kiliiani — offenbar geleitet von einer Vermuthung, die Berthelot in seiner Chimie org. II, p. 249 ausgesprochen hatte, — den Nachweis zu führen gesucht, dass die Arabinose mit der Lactose (Galactose) identisch sei. Nach Kiliiani sollten beide Zucker dasselbe Drehungsvermögen besitzen ($[\alpha]_D = + 79.0$ für Arabinose und $[\alpha]_D = + 79.75$ für Lactose nach Meissl), bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure liefern, während nach meiner Angabe nur Oxalsäure entsteht, und die Arabinose sollte,

¹⁾ Diese Berichte I, 58 und 108.

²⁾ Diese Berichte VI, 612.

³⁾ Diese Berichte XIII, 2304.

wie die Lactose, bei der Einwirkung von Natriumamalgam in Dulcit übergehen.

Bald nach der Veröffentlichung dieser Abhandlung Kiliani's, — welche fast alle von mir der Arabinose beigelegten Eigenschaften als unrichtige bezeichnete, — unternahm ich die Darstellung neuer grösserer Mengen von Arabinose aus Gummi arabicum, um durch neue Untersuchungen entweder meine früheren älteren Angaben, oder die neueren Kiliani's zu bestätigen. An der Ausführung dieser Absicht wurde ich jedoch zunächst verhindert durch wichtigere Berufsgeschäfte, dann durch eine längere Erkrankung, sowie endlich durch den Neubau meines jetzigen Laboratoriums.

Inzwischen erschien eine Mittheilung von P. Claësson¹⁾ über diesen Gegenstand, durch welche die Irrthümer des Hrn. Kiliani aufgedeckt wurden und da der Letztere darauf die Richtigkeit der Einwendungen des Hrn. Claësson in den wesentlichsten Punkten zugegeben hat²⁾, so konnte die Streitfrage vorläufig als erledigt angesehen werden. Hr. Kiliani behauptet in dieser neueren Mittheilung nicht mehr die Identität der Arabinose mit der Lactose, sondern bezeichnet es, — ebenso wie Claësson — als wahrscheinlich, dass sowohl Arabinose wie Lactose aus dem Gummi arabicum erhalten werden können, und dass namentlich diejenigen Gummisorten, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure liefern bei der Einwirkung von Schwefelsäure vorwiegend Lactose entstehen lassen, sowie dass die Art der Einwirkung der Schwefelsäure von Einfluss sein könne, so zwar, dass man:

»durch Digestion des Gummis mit verdünnter Säure in der Hauptsache Arabinose und durch Kochen hauptsächlich Lactose erhalte.«

Vor kurzem³⁾ ist nun eine Arbeit von C. O'Sullivan erschienen, durch welche die Sachlage noch complicirter geworden ist. Der Genannte will je nach der Dauer der Einwirkung von Schwefelsäure auf Arabinsäure nach und nach 3 oder sogar 4 verschiedene, als α , β , γ , δ = Arabinosen bezeichnete Zuckerarten gewonnen haben, welche sich durch ihre Drehung und durch ihr Vermögen Kupfer zu reduciren von einander unterscheiden sollen. Ob sich nun nicht einige dieser Arabinosen bei näherer Untersuchung als Gemenge erweisen, die Anzahl derselben sich nicht etwa von 4 auf 2 reduciren und sich dann zeigen wird, dass der eine Zucker bei der Oxydation Oxalsäure, der andere Schleimsäure liefert, was festzustellen O'Sullivan leider

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1270.

²⁾ Diese Berichte XV, 34.

³⁾ Diese Berichte XVII, 170 der Referate (im Auszuge).

unterlassen hat, müssen weitere Untersuchungen lehren. Für den Augenblick sehe ich mich nur veranlasst auf eine Bemerkung O'Sullivan's hier zurückzukommen. Derselbe sagt ¹⁾:

»Es scheint mir fast sicher zu sein, dass Scheibler, als er seine Arabinose beschrieb, von diesem Zucker (der β -Arabinose) die optische Drehkraft bestimmte, $[\alpha]_j = + 115^\circ - + 121^\circ$, während er die Krystallform von der oben erwähnten γ -Arabinose untersuchte.«

Durch diesen Ausspruch sehe ich mich gezwungen einige Arbeiten, welche bereits lange vor dem Erscheinen der Abhandlung O'Sullivan's mit grösseren Mengen sowohl von Arabinose als von Lactose (aus Milchzucker) ausgeführt waren, hier zu veröffentlichen. Diese beiden Zuckerarten waren durch häufiges Umkrystallisiren aus Wasser in die reinste Form gebracht. Aus beiden Zuckern wurden durch Auflösung bei Kochhitze, — (um den Einfluss der Birotation zu umgehen) — von je 5 g zu einem Volum von 50 ccm Lösungen hergestellt, welche also 10 Volumprocente enthielten. Dieselben zeigten bei 18°C . folgende spezifische Gewichte:

Arabinose	1.0379
Lactose	1.0385

Dieselben Lösungen ergaben unter Anwendung einer 200 mm langen Beobachtungsreihe im Soleil-Scheibler'schen Apparat im Mittel vielfacher Ablesungen:

für Arabinose	+ 60.4 ⁰ und
» Lactose	+ 46.9 ⁰ .

Hieraus berechnet sich:

für Arabinose	$[\alpha]_D = + 104.4$ und	$[\alpha]_j = + 118.1^\circ$,
» Lactose	$[\alpha]_D = + 81.2$	» $[\alpha]_j = + 91.9^\circ$.

Früher ²⁾ hatte ich für Arabinose $[\alpha]_j = + 118.0^\circ$ gefunden und Tollens ³⁾ giebt neuerdings für Lactose $[\alpha]_D$ zu + 81.4 bis 81.7 an, was mit meiner Bestimmung sehr gut übereinstimmt.

Um einen weiteren Unterschied zwischen Arabinose und Lactose zu konstatiren, habe ich von beiden Zuckerarten die Phenylhydrazinverbindungen nach dem Verfahren Fischer's ⁴⁾ dargestellt. Beide Verbindungen unterscheiden sich schon äusserlich durch ihr Verhalten (die Arabinoseverbindung fällt zuerst in öligen Tröpfchen, die bald darauf fest werden, während die Lactoseverbindung sogleich in fester

¹⁾ Journ. of the Chem. soc. 1884, I, p. 51.

²⁾ Diese Berichte I, 111.

³⁾ Diese Berichte XVII, 668.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 579.

Form fällt), sowie durch eine sehr verschiedene Färbung; das Phenylarabinosazon ist braungelb, das Phenylgalactosazon hellgelb mit mit einem Stich in's Grüne. Die Schmelzpunkte wurden gefunden:

für Phenylarabinosazon bei 157—158° C.

für Phenylgalactosazon bei 170—171° C.

E. Fischer giebt zwar für letztere Verbindung den Schmelzpunkt zu 182° C. an, doch, wie dem auch sein möge, so genügt es für den vorliegenden Zweck nachgewiesen zu haben, dass die Phenylhydrazine beider Zuckerarten wesentlich verschieden von einander sind.

Es erübrigt nun noch darauf aufmerksam zu machen, dass die Arabinose bei der Einwirkung von Wasserstoff in statu nasc., entgegen der Angabe Kiliani's, keinen Dulcit liefert, wie dies bei der Lactose der Fall ist. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrige Arabinoselösung findet zwar eine Absorption von Wasserstoff statt, dass Produkt dieser Einwirkung ist jedoch nicht Dulcit, sondern eine organische Säure, mit deren Untersuchung ich zur Zeit noch beschäftigt bin und über welche ich mir nähere Mittheilungen vorbehalte.

Durch Vorstehendes dürfte zweifellos erwiesen sein, dass Arabinose und Lactose nicht identische, sondern wesentlich von einander unterschiedene Zuckerarten sind. Auch finde ich keine Veranlassung, die von mir beschriebene Arabinose als eine bestimmt und genau charakterisirte Zuckerart nicht anzusehen, glaube vielmehr, dass O'Sullivan bei weiteren genaueren Untersuchungen finden wird, dass die von ihm erhaltene γ -Arabinose bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure liefern wird, also weiter nichts als Lactose, sowie dass seine β -Arabinose eine noch mit Lactose behaftete Arabinose ist. In der That besitzt die γ -Arabinose O'Sullivan's die Drehung $[\alpha]_D = + 91$, was mit meinen und den Angaben Anderer über Lactose nahe übereinstimmt. Auch würde es sich empfehlen, wenn O'Sullivan die Schmelzpunkte der Phenylhydrazinverbindungen seiner Arabinosen bestimmen, sowie diese Arabinosen selbst zu ihrer endgültigen Reinigung nicht aus alkoholischen Lösungen, sondern zuletzt aus rein wässrigen umkrystallisiren wollte, was nach meinen Erfahrungen nicht unwesentlich ist. Ich selbst behalte mir vor, in nächster Zeit auf diesen Gegenstand noch näher einzugehen, als es mir im Augenblick möglich ist.