

unter Anwendung von Zucker, welchen Soxhlet gesandt hatte) für noch reinere Dextrose als die früher von mir verwendete gefunden hat, und somit möchte folgende Formel der der Wahrheit am nächsten kommende Ausdruck für die spezifische Drehung der wasserfreien Dextrose sein:

$$[\text{A.}] \quad (\alpha)\text{D} = 52.50^{\circ} + 0.018796\text{P} + 0.00051683\text{P}^2.$$

Aus dieser Formel folgt dann die ebenfalls corrigirte Formel für Dextrosehydrat:

$$[\text{B.}] \quad (\alpha)\text{D} = 47.73^{\circ} + 0.015534\text{P} + 0.0003883\text{P}^2.$$

Diese Formeln haben wie angegeben Geltung für alle Concentrationen von 1 bis 100 pCt. <sup>1)</sup>, und ein Anwachsen der spezifischen Drehung in 1–2 procentigen Lösungen, d. h. ein Wiederansteigen der Curve bei grosser Verdünnung, findet nicht statt.

### 503. Edmund O. von Lippmann: Ueber die Nichtidentität von Arabinose und Galaktose.

(Eingegangen am 30. September; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Arbeit über das Vorkommen von Arabinsäure in den gereinigten Zuckerkalken der Elutionsverfahren <sup>2)</sup> hatte ich auch der Darstellung von Arabinose aus dieser Säure Erwähnung gethan, und war dieselbe damals behufs Identificirung mit einem aus arabischem Gummi gewonnenen Präparate verglichen worden. Als nun zu jener Zeit die erste Abhandlung Kiliani's erschien, derzufolge Arabinose und Galaktose identisch sein sollten — wonach man fast alle Angaben Scheibler's hätte für falsch halten müssen —, bemühte ich mich, durch näheren Vergleich beider Zuckerarten weitere Anhaltspunkte über deren Natur zu gewinnen; ich erhielt dabei die Gewissheit, dass diese Zuckerarten wesentlich von einander verschieden seien, in wel-

<sup>1)</sup> Nach dieser Formel ist die Drehung einer 100 procentigen Lösung von Dextrose, d. h. der wasserfreien Substanz,  $(\alpha)\text{D} = 59.508^{\circ}$ , dies differirt um etwas von der von mir früher angegebenen Zahl  $58.7^{\circ}$ , welche mittelst der Formel für Dextrosehydrat unter Vermehrung um  $\frac{1}{10}$  aber ohne Berücksichtigung des Umstandes, dass eine 100 procentige Lösung von Dextroseanhydrid einer (hypothetischen) 110 procentigen Lösung von Hydrat entspricht, berechnet worden ist.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 30, S. 342.

chem Sinne ich sie auch in meinem Buche »Die Zuckerarten und ihre Derivate« behandelte, setzte aber meine Untersuchungen, die Neudarstellung des Materials erfordert hätten, damals nicht weiter fort, da ich Hrn. Prof. Scheibler bei einem Besuche in seinem Laboratorium mit demselben Problem beschäftigt und in Besitz grösserer Mengen der reinen Zuckerarten fand. Nachdem nun kürzlich eine diesbezügliche Abhandlung Scheibler's erschienen ist <sup>1)</sup>, gestatte ich mir jedoch, die von mir gewonnenen Resultate in Kurzem darzulegen, da dieselben die Schlüsse, zu denen Scheibler gelangt, fast durchwegs zu bestätigten geeignet sind.

Schon die physikalischen Eigenschaften beider Zuckerarten (die Galaktose war nach dem Verfahren von Rindell <sup>2)</sup> dargestellt) erwiesen sich als sehr verschieden: aus Wasser umkrystallisirt, wurde die Arabinose in glänzenden, langen, leicht zerbrechlichen Krystallen erhalten, die bei 100° getrocknet, bei 160° schmolzen, während die Galaktose grosse, feste, wohl ausgebildete Prismen bildete, die, bei 100° getrocknet, den Schmelzpunkt 148° zeigten. Sowohl die Arabinose in Substanz, als auch deren Lösungen, schmecken bedeutend süsser als Galaktose resp. gleichprocentige Lösungen derselben; in heissem Wasser lösen sich beide Zuckerarten sehr leicht, während sich aber die Arabinose beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung nur langsam wieder abscheidet, bildet sich bei der Galaktose sehr rasch ein dicker, oft zu Krusten erhärtender Krystallbrei. Das Drehungsvermögen untersuchte ich wie Scheibler in zehnpromcentiger Lösung; das specifische Gewicht derselben betrug für Arabinose 1.0369, für Galaktose 1.0379 bei 20° C. und ergaben sich als Rotationen: für Arabinose  $\alpha_D = +105.4^{\circ}$ ,  $\alpha_j = +118^{\circ}$  und für Galaktose  $\alpha_D = +81.5^{\circ}$ ,  $\alpha_j = +92.0^{\circ}$ . Während aber die Arabinose keinerlei Birotation zeigt, ist dies bei der Galaktose bekanntlich der Fall, und ergab sich das Drehungsvermögen einer frisch dargestellten Lösung als  $+134.5^{\circ}$ ; dasselbe sinkt, wie schon Rindell beobachtete, auch beim Kochen nur langsam herab, bis  $81.5^{\circ}$ ; die Arabinose zeigt derartige Erscheinungen in keiner Weise und bleibt die Rotation selbst nach tagelangem Stehen constant.

Mit Hefe versetzt, vergäht die Galaktose mit Leichtigkeit; 100 Th. des Zuckers lieferten 47.8 Th. Alkohol und 46.8 Th. Kohlensäure, es fand also vollständige Vergäherung statt. Hingegen ist die Arabinose auf keine Art in Gähmung zu versetzen und wird durch Hefe überhaupt nicht verändert.

Durch Oxydation mit Salpetersäure wurde aus Arabinose, Scheibler's älteren Angaben entsprechend, nur Oxalsäure erhalten, während

<sup>1)</sup> Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 13, S. 84.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst 4, S. 163.

Galaktose ausschliesslich Schleimsäure giebt; beide Säuren zeigten alle charakteristischen Eigenschaften und erwiesen sich sofort als fast vollkommen rein. Auch die Reduktionsvermögen beider Zuckerarten gegenüber Fehling'scher Lösung sind sehr verschieden, denn während 1 g Galaktose in einprocentiger Lösung aus unverdünnter Fehling'scher Lösung 1.7 g metallisches Kupfer ausfällt, entsprechen 1 g Arabinose 1.832 g metallischem Kupfer.

Zieht man nun noch die von Scheibler jüngst entdeckte Verschiedenheit der Phenylhydrazinverbindungen in Betracht, sowie das Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff, wobei Galaktose Dulcit, Arabinose aber eine Säure giebt, und bedenkt man ferner noch, dass Chlorsulfonsäure die Arabinose verkohlt, die Galaktose aber in eine Tetrasulfosäure überführt, so sind durch all das Gesagte wohl so viele einschneidende Unterschiede zwischen beiden Zuckerarten constatirt, dass an eine weitere Identificirung derselben füglich nicht mehr zu denken ist.

Was die Untersuchungen O'Sullivan's<sup>1)</sup> anbelangt, denen zufolge die Arabinsäure durch längeres Kochen mit Schwefelsäure in eine ganze Reihe verschiedener Arabinonsäuren und Arabinosen abgebaut werden kann, die successive in einander übergehen, so meint Scheibler, O'Sullivan hätte nur Gemische von Arabinose und Galaktose in Händen gehabt; es kann dies sehr wohl der Fall sein. Immerhin möchte ich aber daran erinnern, dass die Existenz solcher labiler Modificationen ihre Analoga hat und verweise hierbei nur auf die Cerasinose, eine Substanz, die Martin durch kurzes Kochen von Kirschgummi mit Schwefelsäure als neue, wohl charakterisirte Zuckerart erhielt<sup>2)</sup>, die jedoch bei weiterem Kochen mit verdünnten Säuren, ja schon bei längerem (1—2jährigem) Aufbewahren in krystallisirtem Zustande, in Arabinose übergeht. Ob nicht ähnliche Vorgänge auch bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf arabisches Gummi stattfinden, können nur weitere Versuche lehren; beim Rübengummi scheint dies allerdings nicht der Fall zu sein, vielmehr bestätigen sich bei diesem, wie nicht anders zu erwarten, alle die ursprünglich von Scheibler gemachten Angaben.

<sup>1)</sup> Chemical News 48, S. 301.

<sup>2)</sup> Sachsse's phytochemische Untersuchungen.