

### 3. B. Tollens: Ueber Raffinose (Melitose?), eine hoch polarisirende Zuckerart aus der Melasse.

(Eingegangen am 30. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit hat mir Herr Dr. Cunze, Director der Zuckerfabrik Waghäusel, eine Quantität Syrup gütigst zugeschickt, welche von dem Rohzucker stammt, der in jener Fabrik mittelst Strontiumhydroxyd aus Melasse gefällt worden war.

Diese Melasse war im Laufe von circa 2 Jahren trübe geworden, und das Mikroskop zeigte, dass sie sich mit zahllosen hübschen Nadelchen erfüllt hatte, welche keine Aehnlichkeit mit gewöhnlichem Rohrzucker besaßen.

Um die Krystalle zu gewinnen, wurden 3.7 kg Melasse mit 1750 g Alkohol von 95 pCt. und soviel Wasser (400 g), dass die Flüssigkeiten sich mischten, verrührt, wodurch ermöglicht wurde, die Masse zu filtriren, ohne dass die Krystalle sich erheblich lösten.

Der so erhaltene Krystallbrei lieferte nach starkem Auspressen und nach vielfachem Umkrystallisiren gegen 60 g weisse Nadelchen. Diese an der Luft getrockneten Krystalle schmolzen bei raschem Erhitzen auf 100°, jedoch nicht bei 100° und sogar nicht bei 130°, wenn sie vorher längere Zeit bei 60—80° getrocknet worden waren. Ueber Schwefelsäure verloren sie 3.2—3.4 pCt. Wasser, worauf das Gewicht constant blieb, und bei nachher erfolgendem Erhitzen auf 100° noch so viel Wasser fortging, dass der Gesamtverlust 14.7—15 pCt. war<sup>1)</sup>.

Die bei den Verbrennungen erhaltenen Zahlen (36.08 pCt. C und 7.06 pCt. H für die wasserhaltige und 42.46 pCt. C und 6.50 pCt. H für die getrocknete Substanz) sowie annähernd obiger Wassergehalt stimmen auf die Formel  $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ . Leider gelang es mir noch nicht, die Substanz ganz aschenfrei zu erhalten, da sie beim Verbrennen 1 pCt. eines stark alkalisch reagirenden, Kali und Schwefelsäure haltenden Rückstandes liess.

Die Polarisation ergab für eine 9.5986 procentige Lösung im Landolt-Laurent'schen Apparate, sowie eine solche von 5 g zu 50 ccm im Schmidt und Haensch'schen Halbschattenapparate eine spezifische Drehung  $(\alpha)_D = 102.5—103^\circ$ , wobei sich Birotation nicht zeigte. Durch Erhitzen der obigen 9.6 procentigen Lösung mit etwas Schwefelsäure wurde die Polarisation auf weniger als die Hälfte herabgedrückt, nämlich auf 45°.

<sup>1)</sup> Die genauen Zahlenangaben der Analysen, Polarisationen u. s. w. werde ich in einer späteren Abhandlung mittheilen.

Gegen Fehling'sche Lösung ist die Substanz indifferent; nach dem Erhitzen mit Säure reducirt sie jedoch sehr stark Kupferoxydul aus jener Lösung.

Mit verdünnter Salpetersäure liefert der beschriebene Körper eine schwer, jedoch wie es scheint, etwas leichter als Schleimsäure in der sauren Flüssigkeit lösliche, übrigens bei  $210-214^{\circ}$  schmelzende, Substanz in ungefähr halb so grosser Menge als aus Milchzucker bei gleicher Behandlung sich Schleimsäure bildet.

Die beschriebenen Eigenschaften stimmen auf kein einziges der älteren allgemein bekannten Kohlenhydrate der Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$  befriedigend (s. u. Melitose), gut jedoch zu denjenigen eines, von Loiseau<sup>1)</sup> aus Melasse hergestellten Zuckers, der Raffinose (in welcher Loiseau u. A. 15.1 pCt. Krystallwasser fand), und ferner zu denen eines Zuckers aus Baumwollsamenkuchen, welchen Ritthausen<sup>2)</sup> und Böhm<sup>3)</sup> hergestellt haben, denn die specifische Drehung  $(\alpha)_D$ , welche ich =  $102.5-103^{\circ}$  fand, ist nach Loiseau  $159/100$  derjenigen des Rohrzuckers, also 1.59. 66.5 oder  $105^{\circ}$ , nach Ritthausen  $104.5^{\circ}$ , nach Böhm circa  $104^{04)}$ .

Böhm hat diesen Zucker Gossypose genannt, Ritthausen dagegen hält ihn für Melitose, welche bekanntlich Johnston sowie Berthelot aus Eucalyptus-Manna hergestellt haben, und deren Eigenschaften fast alle die grösste Aehnlichkeit mit denen des obigen Zuckers aus Strontium-Melasse zeigen.

Mit dieser Ansicht von Ritthausen könnte man sofort einverstanden sein, wenn nicht für Melitose eine spec. Drehung  $(\alpha)_j = 88.2^{\circ}$ , was bei Voraussetzung von Lampenlicht für Berthelot's Beobachtungen circa  $85^{\circ}$ , bei Voraussetzung von Tageslicht circa  $78.2^{\circ}$  für  $(\alpha)_D$  entspricht,<sup>5)</sup> also fast  $20-25^{\circ}$  weniger als  $103-105^{\circ}$  angegeben wäre, eine Differenz, welche, wie u. a. die Discussion über die Nichtidentität von Arabinose und Galactose bewiesen hat, nicht wohl zu ignoriren ist. Somit ziehe ich einstweilen und bis Melitose von neuem aus Eucalyptusmanna hergestellt und untersucht ist, vor, mich an das thatsächliche zu halten, und für die von Ritthausen und von Böhm aus Baumwollsamem und von mir aus Strontian-

1) Compt. rend. 82, S. 1058, 1876; diese Berichte IX, S. 732, 1876.

2) Journ. pr. Chem. N. F. Bd. 29, S. 351, 1884.

3) Journ. pr. Chem. N. F. Bd. 30, S. 37, 1884. Sitzungsber. d. Gesellsch. z. Beförd. d. ges. Naturwissensch. zu Marburg 1883, No. 1, S. 24.

4) Ich habe die specifische Drehung für Natriumlicht aus den Zahlen der Verfasser für  $(\alpha)_j$  berechnet; Ritthausen giebt  $(\alpha)_j = 117.4^{\circ}$ , Böhm  $(\alpha)_j = 116.8^{\circ}$ .

5) Hölzer, diese Berichte XV, S. 1937, 1882.

Melasse erhaltene Zuckerart den von Loiseau 1876 gewählten Namen Raffinose zu bewahren<sup>1)</sup>.

Die Existenz der Raffinose besitzt augenblicklich besonderes Interesse, denn sie erklärt den höchst auffälligen Umstand, dass bei der Untersuchung einiger in neuester Zeit hergestellten Zuckerproducte letztere stärker polarisiren, als ihrem Gehalte an Rohrzucker entspricht.

Zu diesen Producten gehört besonders ein ungewöhnlich krystallisirt auftretender Rohrzucker, welcher aus Rübenmelasse mit Hülfe von Strontiumhydroxyd gefällt und nach Trennung von der genannten Base krystallisirt worden ist, denn es berechnen sich zuweilen nach der Polarisation, obgleich er augenscheinlich nicht ganz rein ist, 100 pCt. oder gar mehr als 100 pCt. reiner Zucker.

Diese Eigenschaft, höher zu polarisiren, ist nun den Melassen, welche von den oben genannten Zuckern resultiren, in noch höherem Maasse zu eigen, ohne dass bisher der Grund der hohen Polarisation bekannt gewesen ist, so dass der Name »Pluszucker« für die hypothetische Ursache des genannten Umstandes gebräuchlich ist.

Da nun die oben beschriebene Raffinose stärker dreht als Rohrzucker, da sie aus hochpolarisirender Melasse gewonnen ist, und da voraussichtlich ausser der von mir gewonnenen Quantität noch eine viel grössere in der braunen Syrup-Mutterlauge geblieben ist, so ist klar, dass die Raffinose ganz oder zum grossen Theil der gesuchte »Pluszucker« ist.

Es scheint mir, dass die Raffinose ebenfalls die merkwürdige Eigenschaften zeigt, die Krystallisation des Rohrzuckers so zu beeinflussen, dass die Krystalle sich auf andere Weise, als es gewöhnlich geschieht, ausbilden, so dass sie mehr in die Länge gezogen, säulenartig erscheinen und die Form annehmen, welche sich an dem mittelst Strontian gewonnenen Zucker bemerklich gemacht hat, und welche von Tenne<sup>2)</sup> und von Schaaf<sup>3)</sup> kürzlich näher studirt worden ist.

Ich bin mit Versuchen beschäftigt, die Raffinose noch reiner als bisher, besonders ganz aschenfrei und in grösserer Menge aus Strontianmelasse, ferner aber vielleicht auch aus gewöhnlicher Melasse, eventuell direct aus Rüben, darzustellen und ihre Eigenschaften möglichst genau zu präcisiren, dann aber ihre Umwandlungsproducte mit Säuren zu untersuchen, welche interessante Resultate versprechen.

Göttingen, 26. December 1884.

1) Vielleicht hat Berthelot's Melitose bei der geringen zur Disposition stehenden Menge nicht völlig von Beimengungen befreit werden können.

2) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenz.-Ind. d. d. R. 1881, S. 795.

3) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenz.-Ind. d. d. R. 1883, S. 699.