

**519. P. Rischbiet und B. Tollens: Ueber Raffinose oder Melitose aus Melasse, Baumwollensamen und Eucalyptus-Manna.**

[Mitgetheilt von B. Tollens.]

(Eingegangen am 13. October.)

**a. Raffinose aus Melasse und Baumwollensamen.**

Im ersten Hefte dieses Jahrganges der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft habe ich auf S. 26 ff. eine Mittheilung über einen aus Melasse zu isolirenden Zucker von hoher Polarisationskraft gebracht, in welcher Mittheilung ich auf die Uebereinstimmung der Eigenschaften dieses Zuckers mit denen der 1876 von Loiseau hergestellten und bis zu meiner Publikation kaum beachteten Raffinose<sup>1)</sup> und mit denen von Ritthausen's und Böhm's Zucker aus Baumwollensamen aufmerksam gemacht habe.

Hierdurch war die in der Melasse lange gesuchte Substanz, welche unbekannterweise mit dem Namen »Pluszucker« bezeichnet wurde, mit einem Schlage definirt und die Frage des sog. Pluszuckers zu einer bestimmt greifbaren gemacht<sup>2)</sup>.

Nach meiner Mittheilung sind andere erschienen, in welchen meine Resultate völlig bestätigt wurden<sup>3)</sup>, und es sind Erweiterungen gewonnen, indem Loiseau<sup>4)</sup> angegeben hat, dass die Kälte die Abscheidung der Raffinose aus Melasse bewirkt, und Scheibler<sup>5)</sup> eine bestimmte Methode gefunden hat, die Raffinose aus Zuckerproducten nach Willkür zu gewinnen.

Ich habe selbstverständlich den Gegenstand verfolgt und zwar in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. P. Rischbiet, so schnell es die Natur des Gegenstandes und unsere Zeit erlaubten, und einen Theil der damals erlangten Resultate haben wir als vorläufige Notiz der General-

<sup>1)</sup> Ich habe früher einmal auf die Möglichkeit des Vorkommens von Raffinose im Rohrzucker aufmerksam gemacht (s. Zeitschr. des Vereins für Rübenzucker-Industrie d. deutschen Reichs 28, S. 897).

<sup>2)</sup> Als höher als Rohrzucker polarisirend, somit als »Pluszucker« fungirend können übrigens noch andere Stoffe der Melasse angesprochen werden, z. B. das Saccharin, auf welches v. Lippmann aufmerksam gemacht hat (s. Vereinszeitschr. 30, S. 1111).

<sup>3)</sup> S. bes. v. Lippmann, Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenz.-Ind. d. d. R., Bd. 35, S. 257. 589, ferner Pellet u. Biard.

<sup>4)</sup> Chemiker-Zeitung 1835, No. 54, S. 966 das. nach Journ. de fabr. de sucre 1885, Bd. 26, S. 22.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XVIII, 1409. Scheibler's neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. XIV, S. 258.

versammlung des Vereins für Zucker-Industrie in Magdeburg<sup>1)</sup> eingesandt, woselbst von Hrn. Dr. v. Lippmann am 21. Mai ein Auszug unserer Mittheilungen vorgetragen ist.

Ich glaubte, dass wir in Folge dieser Mittheilungen würden ruhig weiterarbeitend die Vergleichung und weitere Feststellung der Eigenschaften von Raffinose aus Melasse und Baumwollsamem feststellen und in ausführlicher Abhandlung publiciren können.

Nun ist jedoch im 11. Hefte dieser Berichte S. 1779 eine Abhandlung von Scheibler<sup>2)</sup> erschienen, nach welcher von Scheibler Zucker aus Melasse und aus Baumwollensamen untersucht worden sind und zwar genau auf dieselbe Weise wie von uns. Scheibler hat unsere Angaben, wie zu erwarten war, völlig bestätigt und kommt nur in Hinsicht auf die abzuleitende Formel zu einem etwas anderen Resultate, da er nicht die von Ritthausen aufgestellte und auch von mir früher bevorzugte Formel  $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ , sondern  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$  für richtig hält, indem er den experimentell gefundenen Wassergehalt von etwa 15 pCt. als maassgebend betont.

Infolge von Scheibler's Publication sehe ich mich zu kurzer Mittheilung einiger der vor kurzem gewonnenen neuesten Resultate genöthigt, indem ich mir reservire, über die gesammte Untersuchung in ausführlicher Abhandlung zu berichten, auf welche ich hiermit verweise, indem ich die mit Rischbiet gewonnenen Resultate jetzt nur in grossen Zügen mittheile.

Rischbiet und ich haben während des Frühjahrs und Sommers Raffinose beider Herkunft (über die verarbeiteten Mengen s. u.) untersucht, haben sie getrocknet, polarisirt u. s. w. und völlige Identität constatirt. ( $\alpha$ )D hat sich zu  $104 - 104\frac{1}{2}^{\circ}$  erwiesen und nach kurzem Erwärmen mit etwas Säure zu  $48 - 49^{\circ}$ . Die Raffinose gährt mit Hefe sehr leicht und liefert, wenn auch etwas langsamer doch annähernd ebensoviel Alkohol wie die entsprechende Menge Rohrzucker. Die aus Lösungen von Raffinose und Rohrzucker gewonnenen spitzen Krystalle von z. Th. grosser Schönheit sind von Hrn. Dr. Rinne krystallographisch untersucht worden. Rischbiet und ich haben durch langes Erhitzen von Raffinose mit Säure Lävulinsäure erhalten, abgeschieden und analytisch nachgewiesen, wir haben die wie beim Rohrzucker nur langsam entstehende Phenylhydrazinverbindung hergestellt, wir haben das Reductionsvermögen der durch kurzes Erwärmen mit Säure invertirten Raffinose gegen Fehling'sche Lösung

<sup>1)</sup> Zeitschr. d. Ver. u. s. w. Bd. 35, S. 590; s. a. D. Zucker-Industrie und Chemiker-Zeitung 1885, No. 47, S. 338.

<sup>2)</sup> S. Scheibler's neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. XV, S. 32.

bedeutend geringer als dasjenige der Dextrose gefunden u. s. w. und werden dies bald ausführlich mittheilen.

Der Wasserverlust der Raffinose ist bei sehr vorsichtigem Trocknen zuletzt bei 70—80° 14.5—15 pCt., wie es die Formel  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$  verlangt, bei etwas längerem Trocknen bei gegen 100° jedoch auch mehr, so dass man je nach der Art des Trocknens zu recht verschiedenen Formeln gelangen kann. An feuchter Luft nimmt vorsichtig entwässerte Raffinose genau das verlorene Wasser wieder auf, wobei sie glasig zerfließt, nach dem Auflösen in Wasser jedoch wieder gut krystallisirt.

Mit Natron und Alkohol gaben beide Raffinosen trockne Natriumderivate, in welchen bei doppelter Fällung 6—7 pCt. Natrium enthalten sind; und dies ist, wie man sieht, annähernd dasselbe, was die aus dem Rohrzucker bei entsprechender Behandlung entstehende Natriumverbindung<sup>1)</sup> enthält, und was die Formeln  $C_{12}H_{21}NaO_{11}$  (6.32 pCt.) oder  $C_{12}H_{22}O_{11}, NaOH$  (6.02 pCt.) verlangen. Somit würde die Formel der Raffinose  $C_{12}H_{22}O_{11} + 3 H_2O$  sein. Nun haben wir aber auch gesucht, noch auf andere Weise zu einem Urtheile über die Molekulargröße der Raffinose zu gelangen, nämlich durch Bestimmung der aus derselben mit Salpetersäure entstehenden Schleimsäure.

Bekanntlich liefert Raffinose, wie ich es früher schon angegeben habe, Schleimsäure (wie es auch Berthelot für Melitose gefunden hat) und zwar in ganz bestimmter Menge<sup>2)</sup>. Rischbiet hat in verschiedenen Versuchen 22—23 pCt. Schleimsäure erhalten, und ich habe diese Versuche in der letzten Zeit wiederholt und völlig bestätigt gefunden. Wenn man auf die Art, wie Kent<sup>3)</sup> und ich beim Milchwasserzucker verfahren sind, arbeitet, nämlich Bechergläser von bestimmter Größe anwendet und je 5.5 g Raffinose (resp. 5 g Galactose, Milchwasserzucker oder Gemenge von Glycosen) mit 60 ccm Salpetersäure von 1.15 specifischem Gewichte im Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit auf circa ein Drittel reducirt ist, erhält man, wie ich in zahlreichen Versuchen wieder bestätigt habe, aus Galactose 74—77 pCt., aus Milchwasserzucker 36—38 pCt., aus Gemengen von Galactose oder Milchwasserzucker mit Dextrose die sich für die vorhandenen Mengen Galactose oder Milchwasserzucker berechnenden Quantitäten und aus Raffinose 22 bis 23 pCt. bei 100° getrockneter Schleimsäure.

<sup>1)</sup> Pfeiffer und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 210, 297, woselbst weitere Citate.

<sup>2)</sup> Dies lässt sich vielleicht zur analytischen Bestimmung verwerthen, die bez. von R. Creydt begonnenen Versuche sind noch nicht zu bestimmtem Resultate gelangt.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 223.

22—23 pCt. Schleimsäure sind nun nicht mit der Formel  $C_{12}H_{22}O_{11} + 3 H_2O$ , wohl aber genau mit  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$  zu vereinigen, wenn man annimmt, dass eine Galactosegruppe  $C_6H_{12}O_6$  darin vorhanden ist, resp. mit Säuren daraus entsteht, denn diese muss, wie die zahlreichen Versuche mit Gemengen gezeigt haben, ebenso wie die Galactose selbst circa 75 pCt. Schleimsäure liefern, und folglich liefern 180 Galactose, d. h. die in 594 (dem Molekulargewicht  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$ ) enthaltene Menge 135 Schleimsäure, letztere entstehen also aus 594 Raffinose, was 22.7 pCt. ausmacht.

Wenn somit die Formel  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$  hierdurch bestätigt zu werden scheint, so steht dieser Formel doch ausser anderen Bedenken die oben angegebene Zusammensetzung des Natriumderivates entgegen, welche wohl auf Formeln mit 12 C und ferner (unter Annahme von resp. 2, 3, 4 Atome Natrium auf grössere Complexe) auf solche mit 24 C, 36 C u. s. w. schliessen lässt, aber nicht auf  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$ , da diese letztere mit 1 Atom Natrium 4.23—4.37 pCt. Natrium, mit 2 Atom Natrium 7.88—8.38 pCt. Natrium verlangt. Manches, so die Beobachtung, dass, obgleich Raffinose in der Wärme so ausserordentlich löslich in Wasser ist, sie sich doch mit kaltem Wasser nur langsam löst und langsam wieder krystallisirt, während der Rohrzucker z. B. fast augenblicklich im Wasser schmilzt, deutet dagegen darauf, dass die Formel eine grössere sein muss, so dass Raffinose sich den höher in der Reihe stehenden Stoffen, wie z. B. Amylodextrin oder Inulin nähert, welche sich ähnlich verhalten.

Somit scheint mir, dass die Formel  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$  noch nicht so sicher steht, wie Scheibler annimmt, dass sie vielmehr wahrscheinlich vergrössert werden muss und zwar zu  $C_{36}H_{64}O_{32} + 10 H_2O$ , worin sowohl  $C_{12}$  als auch  $C_{18}$  enthalten sind, und diese Formel entspricht allen bis jetzt bekannten Thatsachen, denn sie genügt dem am häufigsten gefundenen Wassergehalte von 15 pCt., der Schleimsäureausbeute von 22—23 pCt., dem Natriumgehalte (unter Annahme von 3 Natrium auf obigen Complex), ferner kann man mit Leichtigkeit die spezifische Drehung der invertirten Raffinose aus ihr ableiten, wenn man verschiedene Glycosen, wie Galactose, Lävulose (s. u.), Dextrose und eine Dextran- oder Dextringruppe (vielleicht auch Lactosin<sup>1)</sup> oder Galactan) in die Rechnung einführt.

Die Dextran- oder Dextringruppe wird, so lange sie vorhanden ist, das Krystallisiren der Inversionsproducte hindern und bei fortgesetztem Erwärmen der Raffinose mit Säure in weniger hoch drehende Glycosen zerfallen, wie dies in der That die fortschreitende Verminderung der spezifischen Drehung bis auf, wie ich gefunden, circa 20° anzeigt.

<sup>1)</sup> s. Arthur Meyer, diese Berichte XVII, S. 685.

Wie ich gefunden habe, entstehen bei längerem Erhitzen von Raffinose mit Säure gut in messbaren 6seitigen Tafeln krystallisirende Producte (wahrscheinlich Galactose), deren Studium ich mir vorbehalte.

In der kurze Zeit invertirten Raffinose ist linksdrehender Zucker enthalten, wie ich mit Sicherheit constatirt habe, denn durch sechsmaliges Auskochen des concentrirten Syrups mit absolutem Alkohol, Abgiessen der Auszüge und Versetzen derselben mit Aether erhielt ich neben einem gummiartigen Auskochrückstande und einer gleichfalls festen, durch Aether abgeschiedenen zerfliesslichen Substanz aus der ätherisch-alkoholischen Lösung einen deutlich süssschmeckenden, Fehling'sche und Barfoed'sche Lösung stark reducirenden Syrup, welcher sich mit Natron gelb färbt und die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach links dreht, also die Eigenschaften der Lävulose besitzt.

Mit Natriumamalgam liefert invertirte Raffinose neben viel Syrup oder Gummi einen gut krystallisirten, bei 185—188° schmelzenden Körper (Dulcit schmilzt bei 186°), mit dessen Studium ich beschäftigt bin.

Es ist jetzt die Aufgabe, die Galactose, sowie die sonstigen in der Raffinose enthaltenen Kohlenhydrate (eventuell nach Zerstörung der Lävulose) zu trennen, und ich hoffe, bald näher darüber zu berichten, da ich von den über 400 g Baumwollzucker, welche Rischbiet, Jahns<sup>1)</sup> und ich aus circa 120 Pfund Baumwollsamemehl hergestellt haben, noch über 200 g besitze.

Aus dem oben Angeführten folgt, dass die Raffinose ein complicirt zusammengesetzter Körper ist. Es sind in ihr Gruppen vorhanden, welche verschiedenen der vier Reihen angehören, welche wir jetzt in den einfachen Kohlenhydraten kennen, und sie wird als Beweis dienen können, dass die Kohlenhydrate, welche die Natur liefert, ähnlich wie dies für die Lecithine nachgewiesen ist, Verbindungen der verschiedensten einfachen Componenten sein können, wie es u. A. von Bauer<sup>2)</sup> für die amorphen, bisher als Gummi oder Pflanzenschleim zusammengeworfenen Stoffe betont worden ist. Die Gruppen der Dextrose, Lävulose, Galactose, Arabinose mögen in den Kohlenhydraten der Natur in den verschiedensten Verhältnissen vorhanden sein.

#### b. Melitose aus Eucalyptusmanna von B. Tollens.

Hr. Baron Dr. F. v. Müller in Melbourne hat die grosse Güte gehabt, mir eine Probe Manna von *Eucalyptus viminalis* zu senden,

<sup>1)</sup> Wir sind Hrn. Apotheker Jahns hier sehr dankbar für die vortreffliche Ausführung der Extraction des Baumwollsamemehles mit Spiritus, deren Product Hr. Jahns uns zur Reinigung übergeben hat. Auf diese Weise ist die Herstellung des Materiales ausserordentlich erleichtert worden.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem., N. F., 30, 367.

jener interessanten Substanz, welche von Thomson, Virey, und besonders von Johnston und Berthelot untersucht worden ist, und über welche man in dem grossen Werke von F. v. Müller (*Eucalyptographia* 10<sup>th</sup>. decade *Eucal. vimin.*) eine Zusammenstellung der darüber vorhandenen Notizen findet. Dort ist eingehend das Vorkommen, die Art der Absonderung in Folge von Stichen der die Bäume umschwärmenden Insekten (*Cicada moerens*) u. s. w. beschrieben.

Die mir gesandte Probe ist seit 1867 im technologischen Institute in Melbourne aufbewahrt worden und betrug 22 $\frac{1}{2}$  g.

Trotz der nicht bedeutenden Quantität ist es mir möglich gewesen, durch Anwendung der beim Reinigen von Traubenzucker u. s. w. erprobten Methoden schneeweisse reine Melitose daraus zu gewinnen.

20 g der *Eucalyptusmanna* gaben nach zweimaligem Schmelzen mit wenig Wasser und Pressen und nachfolgendem Umkrystallisiren aus 66 procentigem Alkohol mit Thierkohle und viertägigem Trocknen an der Luft 10 $\frac{1}{2}$  g schön weisse Melitose, welche bei sehr vorsichtigem Trocknen, zuletzt bei 82°, 14.67 pCt. an Gewicht verlor.

3.087 g dieses Productes in Wasser zu 31.5743 g Lösung von  $d_{20}^{20}$  1.03172 gebracht, drehten im 200 mm Rohr des grossen Landolt-Laurent'schen Apparates 21.055°, im 200 mm Rohr des Schmidt & Haensch'schen Quarzkeilhalbschattenapparate 60.7 Scalentheile.

Hieraus folgt eine spezifische Drehung von resp. 104.44° und 104.17°. Eine andere Lösung von 4.938 g zu 50.0595 ccm bei 20° gab im Durchschnitt 104.00° für ( $\alpha$ )D.

Folglich besitzt die Melitose aus *Eucalyptusmanna* dieselbe spezifische Drehung wie die Raffinose aus Melasse und aus Baumwollsamem, es ist also die Differenz, welche zwischen Berthelot's Angaben über die spezifische Drehung der Melitose und den für Raffinose gefundenen Zahlen vorhanden war und nicht ignorirt werden konnte, gefallen, und die Meinung Ritthausen's, Melitose und Raffinose seien identisch, ist durch obiges als richtig erwiesen worden. So sind also, da auch die übrigen Eigenschaften<sup>1)</sup> der beiden Substanzen die gleichen sind, die Namen Raffinose und Melitose gleichwerthig, so dass man jetzt das Recht hat, zu dem alten Namen Melitose zurückzukehren.

<sup>1)</sup> Eine noch vorhandene Differenz bildet die Angabe Berthelot's, dass Melitose beim Gähren nur zur Hälfte in Alkohol und Kohlensäure übergehe, und die andere Hälfte als Eucalyn zurückbleibe, während Raffinose nach den Untersuchungen von Rischbiet und mir mit Hefe fast vollständig in Alkohol und Kohlensäure zerfällt. Doch können die bei Gährungsversuchen leicht vorkommenden Unregelmässigkeiten hier wohl die Resultate Berthelot's getrübt haben, wenigstens möchte ich bis zur Wiederholung der Gährungsversuche mit *Eucalyptusmelitose* kein Gewicht auf diese Differenz legen.