

398. R. Gans, W. E. Stone und B. Tollens: Ueber Zuckersäurebildung als Reaction auf Dextrose in Raffinose und anderen Kohlenhydraten, und über Furfurolbildung als Reaction auf Arabinose.

(Eingegangen am 26. Juni.)

Seit längerer Zeit sind wir mit grösseren Untersuchungen auf dem Gebiete der Kohlenhydrate beschäftigt, welche theils abgeschlossen, theils dem Abschlusse nahe sind und möglichst bald ausführlich erscheinen werden.¹⁾

Die Mittheilung von E. Fischer und J. Hirschberger²⁾ über Mannose, sowie von v. Udransky³⁾ über Furfurolbildung aus Kohlenhydraten veranlasst uns jedoch, schon jetzt, wenn auch kurz, über unsere Arbeiten zu berichten, da die Gegenstände der eben genannten Abhandlungen unsere Versuche in mancher Hinsicht berühren.

Wir haben gesucht, die aus complicirten Kohlenhydraten bei der Hydrolyse mittelst erhitzter verdünnter Säuren entstehenden reducirenden Zuckerarten durch Herstellung von specifischen Zersetzungsproducten, welche nur die betr. Zuckerart liefert, nachzuweisen, und zwar ist dies besonders für die Fälle von Werth, in welchen die bisher angewandten Mittel der Charakterisirung, d. h. Reindarstellung mit Polarisation, Untersuchung der Schmelzpunkte der Phenylhydrazinderivate, Farbreaktionen etc. versagen oder nicht anwendbar sind; z. B. wenn es sich darum handelt, in nicht krystallisirenden Syrupen Dextrose und Lävulose zu unterscheiden, deren Phenylsazone denselben Schmelzpunkt (204⁰) haben, oder wenn man Phenylsazone von gegen 160⁰ Schmelzpunkt erhält, da drei verschiedene Phenylhydrazinderivate diesen Schmelzpunkt zeigen, nämlich diejenigen der Arabinose und des Holzzuckers und das β -Phenylacrosazon⁴⁾.

Bisher war nur die Galactose auf diese Weise zu erkennen, und zwar vermöge der lange bekannten Entstehung der leicht gewinnbaren Schleimsäure beim Behandeln von Stoffen, welche Galactose oder Galactosegruppen enthalten, mit Salpetersäure, eine

¹⁾ Ueber einiges aus diesen Arbeiten hat der Eine von uns auf der Naturforscher-Versammlung in Wiesbaden, sowie in der Göttinger chemischen Gesellschaft einige kurze Notizen mitgetheilt (s. Tageblatt S. 87, Chemiker-Zeitung 11, S. 772, 1178).

²⁾ Diese Berichte XXI, 1805.

³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 12, 377.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 3388.

Reaction, welche von Kent und Tollens¹⁾ näher ausgebildet ist, nachdem z. B. Kiliani²⁾ auf dieselbe hingewiesen hatte.

Als Reaction auf Lävulose und Lävulosegruppen hat Selivanoff³⁾ das Verhalten gegen Resorcin und Salzsäure, wobei Rothfärbung auftritt, hingestellt.

Von Dextrose und Arabinose waren, wenn man einige Farbenreactionen vielleicht ausnimmt, keine analytisch anwendbaren speciellen Reactionen bekannt, welche diese Zuckerarten von den übrigen unterschieden hätten.

Die Auffindung solcher Reactionen ist uns nun gelungen, und zwar haben Gans und Tollens eine Methode zur Entdeckung von Dextrose, und Stone und Tollens eine Methode zur Entdeckung von Arabinose ausgearbeitet.

I. Zuckersäurebildung, eine Reaction auf Dextrose. — Zuckersäure aus Raffinose von R. Gans und B. Tollens.

Wir haben die von Sohst und Tollens⁴⁾ angegebene gute Methode der Zuckersäurebereitung zur analytischen Probe auf Dextrose brauchbar gemacht, indem wir festgestellt haben, dass bei passendem Verhältniss von Kohlenhydrat zu Salpetersäure von 1.15 spec. Gew. (meist 1:6) aus Dextrose sowie allen Kohlenhydraten, welche Dextrose bei der Hydrolyse liefern, eine Säure von den Eigenschaften der Zuckersäure entsteht, welche als saures zuckersaures Kalium und zuckersaures Silber gewonnen und durch den Silbergehalt des letzteren identificirt werden kann. Andererseits haben wir nachgewiesen, dass aus je 5 g Lävulose, Galactose, Sorbose, d. h. der erhältlichen Glycosen, sowie Arabinose sich kein zuckersaures Silber isoliren lässt.

Diese Bildung von zuckersaurem Silber aus 5 g Substanz ist eine brauchbare analytische Reaction auf Dextrose, wenigstens so lange, bis gefunden wird, dass ein anderes bis jetzt nicht darauf untersuchtes Kohlenhydrat, welches keine Dextrose enthält, ebenfalls Zuckersäure liefert.

Auf diese Weise haben wir aus 5 g Raffinose zuckersaures Silber hergestellt, sowie aus grösseren Mengen Raffinose (200 g) eine krystallisirte Säure von der Zusammensetzung der Zuckersäure und von Eigenschaften, welche so nahe mit denen der von Sohst und dem Einen von uns hergestellten krystallisirten Zuckersäure übereinstimmen, dass wir sie einstweilen für identisch halten

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 222.

²⁾ Diese Berichte XV, 34.

³⁾ Diese Berichte XX, 181.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 1.

können, umso mehr, als eine aus Milchzucker auf gleiche Weise hergestellte Säure dieselben Eigenschaften zeigte, doch wollen wir noch kein ganz definitives Urtheil äussern, denn die Schmelzpunkte der aus Raffinose und aus Milchzucker erhaltenen Säuren stimmen nicht ganz mit demjenigen der Zuckerlactonsäure überein; indessen mögen geringe Beimengungen die Ursache dieser Differenz sein. Somit begnügen wir uns damit, zu sagen, dass die aus Raffinose zu erhaltende dritte Glycose mit grösster Wahrscheinlichkeit Dextrose ist.

Ebenso wie aus Raffinose haben wir auch aus (heissbereitetem) Salepschleim zuckersaures Silber erhalten und somit nachgewiesen, dass aus Salepschleim bei der Hydrolyse Dextrose entsteht (vielleicht aus beigemengter Stärke).

II. Mannose oder Isomannitose aus Salepschleim von R. Gans und B. Tollens.

Neben der Dextrose entsteht aus Salepschleim beim Erwärmen mit Säuren, wie der Eine von uns schon ganz kurz angegeben hat¹⁾, eine andere Substanz, welche mit Fischer und Hirschberger's Mannose identisch sein wird, für welche letztere der Eine von uns den Namen Isomannitose vorgeschlagen hatte. Wie an dem betreffenden Orte²⁾ angeführt ist, bildet die Isomannitose aus Salepschleim ein in absolutem Alkohol schwerlösliches fast farbloses Phenylhydrazinderivat, welches bei gegen 188⁰ schmilzt, und welches der Analyse nach identisch mit dem Phenylhydrazon der Fischer'schen Glycose aus Mannit ist, denn es enthält 10.49 pCt. Stickstoff, was der Formel $C_{12}H_{18}N_2O_5$ entspricht.

Aus Quittenschleim haben wir keine Zuckersäure erhalten, wohl aber Furfurol (s. u.).

III. Arabinose liefert keine Lävulinsäure, aber beträchtliche Mengen Furfurol von W. E. Stone und B. Tollens.

Wir haben uns mit Arabinose³⁾ und den Materialien, welche bis jetzt Arabinose geliefert haben, beschäftigt und gefunden, dass reine Arabinose mit Schwefelsäure sowohl als Salzsäure keine

¹⁾ Tollens' kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, Breslau 1888, S. 268.

²⁾ Eben daselbst S. 221.

³⁾ Da Arabinose nicht die den eigentlichen Glycosen, Dextrose, Lävulose, Galactose u. s. w. zukommenden 6 Atome Kohlenstoff besitzt, und — wohl in Folge dessen — sich in einigen wichtigen Reactionen von den obigen unterscheidet, indem sie besonders keine Lävulinsäure beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen lässt, habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass sie nicht zu den

Lävulinsäure entstehen lässt, sich also ganz anders als die eigentlichen Kohlenhydrate verhält¹⁾, und ferner, dass Arabinose sowohl als Gummiarabicum, Kirschgummi, Traganth, Rübenschnitzel, (also die Materialien, welche zur Arabinosegewinnung benutzt werden) beträchtliche Mengen Furfurol liefern, wenn man 5 g derselben mit Schwefelsäure bestimmter Concentration destillirt, während alle anderen uns zugänglichen Kohlenhydrate zwar stets, wie Schiff²⁾, v. Udransky (l. c.) u. A. näher ausgeführt haben, Destillate geben, welche die schöne Reaction mit essigsauerm Anilin zeigen, aber doch nur geringe Mengen Furfurol entstehen lassen.

Das Furfurol wird durch mehrfache partielle Destillation mit Kochsalz in sehr wenig Flüssigkeit concentrirt und mit Ammoniak in Furfuramid verwandelt, welches letzteres gewogen wird³⁾.

Arabinose hat auf diese in der ausführlichen Arbeit näher zu beschreibende Weise bis 20%, und die Gummiarten u. s. w. haben 5—9% Furfuramid gegeben.

Im Gegensatz hierzu ist aus 5 g Dextrose, Rohrzucker, Galactose, Sorbose und anderen Kohlenhydraten keine mit Sicherheit wägbare Menge Furfuramid zu erhalten gewesen, und die Reaction der Destillate mit essigsauerm Anilin war, wenn auch schön rosenroth, doch sehr viel schwächer als die sehr dunkel- und fast braunrothe Reaction der Destillate von Arabinose u. s. w.

Von den älteren genau bekannten Zuckerarten liefert also keine einzige irgend erhebliche Mengen Furfurol, es können jedoch noch andere Zuckerarten, welche grössere Mengen liefern, existiren, und hier ist der Holzzucker oder die Xylose Koch's anzuführen, dessen Phenylhydrazinderivat wie das Phenylarabinosazon bei 158° schmilzt, welcher in dieser Hinsicht noch nicht untersucht ist, jedoch der Arabinose nahe zu stehen scheint.

Wenn nun beträchtliche Furfurolbildung die vorherige Gegenwart von Arabinosegruppen (oder ähnlichem) in Kohlenhydraten anzeigt, so muss in Materialien, welche Furfurol liefern, so in der

Glycosen oder den eigentlichen Kohlenhydraten gehört. Da die Arabinose jedoch die procentische Zusammensetzung der Kohlenhydrate besitzt, ein indifferenten Körper ist, die bekannten Reactionen mit Fehling'scher Lösung, Natronlauge, Phenylhydrazin u. s. w. zeigt, optisch activ ist, u. s. w., so steht sie den eigentlichen Glycosen sehr nahe, und es möchte wohl angezeigt sein, für Arabinose und etwaige andere ihr zuzurechnende Körper mit 5 Atomen Kohlenstoff den Namen Penta-Glycosen einzuführen, welcher die Differenz und die Analogie ausdrückt. T.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 243, 333. Anm.

²⁾ Diese Berichte XX, 540.

³⁾ Gudkow, Zeitschr. f. Chemie 1870, 360.

Weizenkleie¹⁾, dem Holze, der Jutfaser²⁾ u. s. w. ein Arabinosederivat enthalten und dies die »furfurolgebende Substanz« sein, eine Frage, welche wir versucht haben, durch das Experiment zu lösen.

Wir werden später darüber berichten, möchten jedoch jetzt schon anführen, dass wir aus Weizenkleie, und besonders aus den Rückständen der Bierbereitung, d. h. den Träbern oder den nicht gelösten Theilen des Malzes, welche uns auf obige Weise viel Furfurol lieferten, durch Ausziehen mit Kalk und Wasser ein Gummi, und hieraus mit verdünnter Säure krystallisirende Zuckerarten erhalten haben, welche der Arabinose z. Th. sehr nahe stehen, so besass ein solcher schöne Nadeln bildender Zucker die spec. Drehung 103° , während Arabinose (α) $D = 104^{\circ}$ zeigt.

IV. Weitere Mittheilungen.

Gans und Tollens (s. o.) haben den Quittenschleim, welcher keine Zuckersäure gegeben hat und auch keine Galactose enthält, mittelst der Furfurolbildung auf Arabinose untersucht und beträchtliche Mengen Furfuramid erhalten, sowie ebenfalls ein bei 159° schmelzendes Phenylosazon.

Eine andere schleimige Substanz, welche früher Hädicke, Bauer und Tollens³⁾ Galactose geliefert hat, das Carragheen-Moo's, hat dagegen keine abscheidbaren Mengen Furfuramid geliefert, wie sich durch Untersuchungen von F. Weld und Tollens gezeigt hat.

Um dem Koch'schen Holzzucker näher zu treten, haben H. J. Wheeler und Tollens grössere Mengen Holzgummi und Holzzucker hergestellt, mit deren Untersuchung sie beschäftigt sind.

Ueber die oben kurz beschriebenen Untersuchungen, welche z. Th. recht langwieriger Natur sind, werden wir bald ausführlich berichten.

Göttingen, Juni 1888.

¹⁾ Gudkow, Zeitschr. f. Chemie 1870, 360.

²⁾ Cross und Bevan, diese Berichte XVI, 415.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 302.