

555. C. Scheibler und H. Mittelmeier: Zur Kenntniss der
Melitriose und der Melibiose.

(II. Mittheilung.)

[Eingegangen am 27. November; mitgetheilt in der Sitzung vom 11. November
von Hrn. Scheibler.]

In der Sitzung vom 25. Juni d. J.¹⁾ haben wir mitgetheilt, dass es uns gelungen ist, die Hydrolyse der Melitriose mittelst Säuren in zwei Phasen auszuführen. In der ersten Phase wird von dem Melitriosemolekül, das durch Zusammentritt von Galactose, Dextrose und Lävulose unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden gedacht werden kann, nur Lävulose unter Aufnahme eines Moleküls Wasser abgespalten, während Dextrose und Galactose verbunden bleiben und eine Diglycose bilden, welche wir Melibiose genannt haben. In zweiter Phase erst wird auch die Melibiose durch längere und stärkere Einwirkung der Inversionssäure unter Aufnahme eines weiteren Moleküls Wasser in Dextrose und Galactose zerlegt.

Dreieinhalb Monate nach unserer ersten Mittheilung veröffentlichte Tollens eine Arbeit²⁾, nach welcher er ebenfalls schwach invertirte Melitriose mit dem Fischer'schen Reagenz (essigsaures Phenylhydrazin) untersuchte. Er fand jedoch nur das aus Lävulose entstehende Phenylglucosazon, während ihm das in reichlicher Menge entstehende Melibiosazon entgangen ist.

In derselben Abhandlung spricht sich Tollens dagegen aus, dass an Stelle des (aus einer unrichtigen Vorstellung entstandenen) Namens Raffinose der ursprüngliche Name Melitose, bezw. Melitriose, gebraucht werden müsse, denn nach neueren Mittheilungen Berthelot's³⁾ sei dessen Melitose eine Verbindung von Raffinose mit Eucalyn.

In diesem Falle müsste Tollens vor allem die eigenen Resultate einer früheren Arbeit⁴⁾ widerrufen, nach welcher die Raffinose aus Melasse, der Zucker aus Baumwollsamemehl und der aus Eucalyptus-manna drei identische Substanzen sind und das Eucalyn als gährungs-unfähige Glycose zu streichen ist.

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass Berthelot's Melitose in der That identisch ist mit Raffinose und dass die von der unsrigen verschiedene Auffassung Berthelot's durch irrthümliche Deutung einer richtig beobachteten Thatsache entstanden ist. Die Widerlegung

¹⁾ Diese Berichte 1889, XXII, 1678.

²⁾ Zeitschrift des Vereines für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches 1889, S. 894.

³⁾ Compt. rend. t. 103, S. 533.

⁴⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie 232, 204.

der irrthümlichen Auffassungen Berthelot's ist um so mehr angezeigt, als dieselben in die meisten Lehr- und Handbücher der organischen Chemie übergegangen sind.

Im Jahre 1855 beschrieb Berthelot¹⁾ die Eigenschaften des aus Eucalyptusmanna erhaltenen (von Johnston 1843 entdeckten) Zuckers. Er kommt zu folgenden Resultaten: Melitose ist in ihrem chemischen Verhalten zu Reagentien dem Rohrzucker sehr ähnlich; so wird sie, mit Baryt einige Stunden erhitzt, nicht gefärbt oder zersetzt; weinsaures Kupferoxyd-Kali reducirt sie erst nach Behandlung mit Säuren. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt sie jedoch bei der Gährung; sie entwickelt dabei nur die Hälfte Kohlensäure, wie das gleiche Gewicht Glucose und in der Gährungsflüssigkeit bleibt ein amorpher zuckerartiger Stoff zurück, den er Eucalyn nennt. Die Menge desselben ist ungefähr gleich der Hälfte der angewandten Melitose. Das Eucalyn wird durch Baryt angegriffen und reducirt weinsaures Kupferoxyd-Kali. Die Melitose kann also als eine Verbindung von Aequivalenten zweier isomerer Körper betrachtet werden, von denen nur der eine gährt.

Eine zweite neuere Mittheilung über denselben Gegenstand machte Berthelot vor drei Jahren bekannt.²⁾ Er hatte den Zucker des Baumwollsamens mit Alkohol extrahirt, den Alkohol abdestillirt und die zurückbleibende wässrige Lösung der Krystallisation überlassen. Er findet, dass die sich bildenden Krystalle dasselbe Rotationsvermögen und dieselben Eigenschaften wie Melitose aus Eucalyptusmanna zeigen und dass sie bei der Gährung ebenfalls zur Hälfte Eucalyn hinterlassen. Daraus schliesst er, dass der Zucker aus Baumwollsamens identisch mit der Melitose aus Eucalyptusmanna ist.

Es ist auffallend, dass Berthelot in dieser Abhandlung zur Darstellung der Melitose aus Baumwollsamens Vorschriften giebt, die er für Darstellung der Melitose aus Eucalyptusmanna nicht angegeben hat. So dürfen die Krystalle, die sich aus dem wässrigen Syrup nach einigen Monaten gebildet haben, nur unter schwachem Druck zwischen Fliesspapier getrocknet werden unter Vermeidung einer Zerstörung der Krystalle. Diese Art der Reinigung dauerte drei Monate. Sind sie so getrocknet, dann dürfen sie weder mit Alkohol noch mit Wasser gewaschen werden, da sonst Zersetzung zu befürchten ist.

Die Schlussfolgerung Berthelot's in seiner ersten Abhandlung, dass Melitose mit Rohrzucker chemisch grosse Aehnlichkeit habe, nimmt er jetzt zurück, da er die Beobachtung macht, dass sie, aus

¹⁾ Compt. rend. t. XLI, S. 392; auch Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie Bd. XXIII, S. 249.

²⁾ Compt. rend. t. 103, S. 533; auch Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie Bd. XVII, S. 250.

Alkohol umkrystallisirt, in Raffinose zerfällt, welche auskrystallisirt und in Eucalyn, welches gelöst bleibt. Er folgert: Melitose ist eine Verbindung von Raffinose mit Eucalyn, aber die Verbindung beider ist nicht so fest wie bei Rohrzucker; die Melitose muss als Hydrat oder Alkoholat betrachtet werden, welches durch irgend ein Agens leicht zerlegt wird.

Diese Anschauung steht in vollem Widerspruche mit den Eigenschaften der Melitose, welche Berthelot in seiner ersten Abhandlung der Melitose aus Eucalyptusmanna zuschreibt, die doch nach seiner Angabe identisch mit dem Baumwollsamenzucker ist. Würde Melitose durch Wasser u. s. w. so leicht zersetzt werden, so würde sie auch in Folge der Entstehung von Eucalyn weinsaures Kupferoxyd-Kali reduciren und durch Kochen mit Barytlösung schnell gefärbt werden.

Wir haben aus Baumwollsamemehl, genau nach Vorschrift Berthelot's, Melitose dargestellt. Dieselbe reducirte weder Fehling'sche Lösung, noch wurde sie beim Kochen mit Baryt verändert. Beim Umkrystallisiren mit Alkohol erhielten wir wieder dieselbe Melitose mit ihren ursprünglichen Eigenschaften, während in der Mutterlauge nur gelöste Melitose, aber keine Fehling'sche Lösung reducirende Substanz, also auch nicht Eucalyn, nachzuweisen war. Damit ist die Ansicht Berthelot's, Melitose und Raffinose seien verschiedene Körper, als unrichtig erwiesen.

Die irrthümlichen Anschauungen Berthelot's haben offenbar ihren Ursprung in der unrichtigen Interpretation der Beobachtungen, welche er bei der Gährung der Melitose gemacht hat. Wir haben uns überzeugt, dass dieser Zucker durch käufliche Hefe wirklich nur zum Theil gährt und in der Gährungsflüssigkeit ein amorpher Zucker zurückbleibt. Gerade so verhält sich auch die öfters aus Alkohol umkrystallisirte (also nach Berthelot von Eucalyn befreite) Melitose, was als weiterer Beweis für die Identität von Melitose und Raffinose angesehen werden kann.

Nachdem wir in unserer ersten Mittheilung die Wirkungsweise verdünnter Schwefelsäure auf Melitriose klargelegt haben, ergiebt sich von selbst die Erklärung des Gährungsvorganges.

Der invertirende Bestandtheil der Hefe, das Invertin, verhält sich in seiner Wirkung wie verdünnte Schwefelsäure. Wie diese, so spaltet es Rohrzucker leicht in Dextrose und Lävulose, während es, analog der Säure, Milchzucker, schwieriger invertirt. In analoger Weise wirkt es auf Melitriose. Es spaltet leicht Lävulose ab, die bei Anwendung von Hefe vergäht; die Spaltung der durch Säuren schwer invertirbaren Melibiose geht auch mit Invertin schwer vor sich und da sie direct nicht gährt, so bleibt sie bei Anwendung gewöhnlicher Hefe unvergohren zurück. Wir haben Melitriose mittelst Invertin,

das nach Vorschrift Barth's¹⁾ dargestellt wurde, in Melibiose und Lävulose zerlegt, indem wir Invertin in verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zwei Stunden auf die Zuckerlösung einwirken liessen und die Zersetzungsproducte mit dem Fischer'schen Reagenz nachwiesen. Ebenso haben wir die Melitriose durch Invertin in die 3 Monosen zerlegt, indem wir das Invertin in concentrirter Lösung bei 40° 36 Stunden lang einwirken liessen. Es liess sich dann mit essigsaurem Phenylhydrazin kein Melibiosazon mehr gewinnen.

Aus Obigem folgt also, dass Berthelot's Ansicht, der nach der Gährung zurückbleibende Zucker sei schon vor der Gährung als solcher vorhanden und nur lose an einen anderen Zucker, die Raffinose, gebunden, unrichtig ist. Der nicht gärende Zucker entsteht erst aus Melitriose durch Inversion. Eucalyn ist also weiter nichts als unsere Melibiose, was wir noch durch Analyse des Osazons des durch Gährung entstehenden Zuckers und durch Vergleich der Eigenschaften desselben experimentell bestätigt haben.

Uebrigens bleibt nicht immer bei der Gährung der Melitriose Melibiose unvergohren zurück. Tollens hat Melitriose vollkommen in Gährung gebracht, was mit unserer Beobachtung übereinstimmt, dass unter günstigen Bedingungen das Invertin den Zucker vollkommen zu invertiren vermag.

In neuester Zeit sind gleichzeitig von Berthelot und Loiseau Beobachtungen über die Gährung von Melitriose mitgetheilt worden. Ersterer²⁾ findet, dass Raffinose mit Bäckerhefe nur partiell vergäht und ein Fehling'sche Lösung reducirender Zucker zurückbleibt. Aus dieser Beobachtung schliesst er: »Es scheint aus diesen Resultaten hervorzugehen, dass eine Zersetzung der Raffinose stattfindet, bei welcher sich zuerst Glycose abscheidet, die dann vergäht und verschwindet, während entweder ein zweiter Zucker aus der Familie der Saccharosen verbleibt, der ein gewisses reducirendes Drehungsvermögen hat, oder eine Mischung von zwei Glucosen, wovon nur eine reducirend ist.«

Diese neueste Beobachtung Berthelot's, dass Raffinose bei der Gährung einen zuckerähnlichen Stoff zurücklässt, war als solche schon in den Jahren 1855 und 1886 gemacht, aber unrichtig gedeutet worden. Jetzt knüpft er an die Gährungsbeobachtungen obige Vermuthungen, von denen die erstere, welche mit unseren vier Monate-früher gebrachten Resultaten übereinstimmt, die richtige ist. Berthelot erwähnt übrigens in dieser seiner neuesten Abhandlung weder unsere Arbeit, noch seine früheren irrigen Resultate.

Loiseau³⁾ hat gefunden, dass Raffinose durch untergährige Hefe vollständig vergäht, mit obergähriger dagegen nur theilweise unter

1) Diese Berichte XI, 474.

2) Comptes rend. t. 109, S. 548.

3) Compt. rend. t. 109, S. 614.

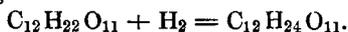
Zurücklassung eines Kupferlösung reducirenden Zuckers. Er erklärt den Vorgang nach den Beobachtungen, die wir über die Einwirkung von Säuren auf Melitriose gemacht haben, ohne aber zu bemerken, dass diese Beobachtungen nicht von ihm herrühren.

Zur Constitution der Melibiose und Melitriose

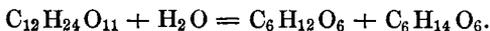
sei schliesslich als vorläufige Mittheilung hier noch der Weg angegeben, welchen wir eingeschlagen haben, um nachzuweisen, welcher der beiden Glycosereste der Melibiose die Aldehydgruppe enthält.

Zur Darstellung der Melibiose haben wir uns in der Folge immer der Gährung der Melitriose mittelst käuflicher Presshefe bedient, da diese Methode mit weniger Verlusten verbunden ist und schneller zum Ziele führt als die in unserer ersten Mittheilung angegebene. Mit dem Fischer'schen Reagenz kann man sich leicht überzeugen, ob die durch das Invertin abgeschiedene Lävulose vollständig in Gährung übergegangen ist. Die von der Hefe abfiltrirte Gährungsflüssigkeit stellt dann eine Melibioselösung dar, welche nur durch Spuren von anderen Gährungsproducten und wasserlöslichen Bestandtheilen der Hefe verunreinigt ist.

Reducirt man eine solche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumamalgam, indem man das freiwerdende Alkali durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure von Zeit zu Zeit nahezu neutralisirt, so erhält man nach einigen Tagen eine Flüssigkeit, die nicht mehr auf Fehling'sche Lösung reducirend wirkt. Kocht man eine kleine Probe der Flüssigkeit mit einigen Tropfen Schwefelsäure kurze Zeit, so wirkt sie nun stark reducirend auf alkalische Kupferlösung. Dieses Verhalten zeigt, dass die Melibiose mit Natriumamalgam reducirt wird, ohne dass zugleich die Bindung zwischen den Glycoseresten gelöst wird. Die Verbindung, die so entstehen muss und Melibiotit genannt werden möge, können wir uns aus einem Mannit und einer Glycose, die unter Wasseraustritt zusammengetreten sind, entstanden denken. Aus Melibiose entsteht sie also nach der Gleichung:



Mit Säuren wird sie invertirt:



Wird die reducirt und genau neutralisirte Melibioselösung zum Syrup eingedampft, das schwefelsaure Natron mit starkem Alkohol gefällt, heiss filtrirt und diese Reinigung, wenn nöthig, wiederholt, so erhält man eine alkoholische Melibiotitlösung, die nach dem Abdestilliren des Alkohols einen schwach gelb gefärbten Syrup bildet, aus dem wir bis jetzt keine Krystalle erhielten. Wir haben nur festgestellt, dass durch Inversion des Reductionsproductes mit verdünnter Schwefelsäure nur eine Art von Glycose entsteht und zwar Galactose,

denn die neutralisirte Inversionsflüssigkeit giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin nur eine Art von Osazon, welches im Schmelzpunkt, in der Zusammensetzung und im Verhalten gegen Lösungsmittel sich genau wie Phenylgalactosazon verhält. Wir sind noch beschäftigt, diese Zersetzung wie auch die anderen Eigenschaften des Melibiotites, ebenso die Reductionsproducte der Maltose und des Milchzuckers genauer zu untersuchen.

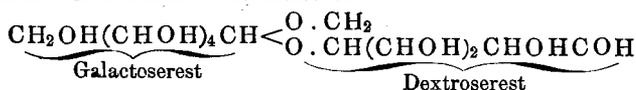
Aus obigem Resultat lässt sich schliessen, dass die unveränderte Aldehydgruppe der Melibiose, welche durch Reduction in eine Alkoholgruppe umgewandelt wurde, nicht dem Galactoserest, sondern dem Dextroserest angehören muss. Dasselbe Resultat hat E. Fischer auf anderem Wege für den Milchzucker gefunden.

Aus der Bildung der Melibiose aus Melitriose folgt dann weiter, dass in der Formel der letzteren der Dextroserest der mittelständige ist; die Lagerung der drei Glycosereste der Melitriose kann also in folgender Weise ausgedrückt werden:



Die Art der Bindung zwischen R_1 und R_{II} hat jedenfalls grosse Aehnlichkeit mit derjenigen, welche den Lävulose- und den Dextroserest im Rohrzucker zusammenhält. Dies drückt sich dadurch aus, dass durch Säuren die Bindung zwischen R_1 und R_{II} ebenso leicht aufgehoben wird wie bei Rohrzucker, und dass in beiden Fällen ein Ketonalkohol und ein Aldehydalkohol entsteht.

Dagegen ist die Bindung zwischen R_{II} und R_{III} , welche bei der partiellen Inversion der Melitriose erhalten bleibt, der Bindung zwischen dem Dextrose- und Galactoserest des Milchzuckers zu vergleichen. Dies ergibt sich aus der grossen Analogie, welche die Melibiose mit dem Milchzucker zeigt. Wie dieser, so setzt sich auch die Melibiose aus Dextrose und Galactose zusammen, enthält wie Milchzucker die freie Aldehydgruppe im Dextroserest, wird ebenfalls durch Säuren schwer invertirt und nur durch starke Hefe in Gährung versetzt. Nach E. Fischer's Ansicht¹⁾ ist im Milchzucker die Aldehydgruppe der Galactose mit zwei Alkoholgruppen der Dextrose unter Wasseraustritt zusammengetreten, eine Ansicht, die uns als die wahrscheinlichste dünkt, da Körper mit ähnlicher Bindungsweise, die Acetale, gegen Säuren und Alkalien sich ähnlich wie Milchzucker verhalten. Die Formel des letzteren:



¹⁾ Diese Berichte XXI, 2633.

würde also auch für die Melibiose am wahrscheinlichsten sein und die Verschiedenheit des Milchzuckers von der Melibiose wird auf die Verschiedenheit der Bindung der Carbinolgruppen der Dextrose, welche mit der Aldehydgruppe der Galactose unter Anhydridbildung in Reaction getreten sind, zurückzuführen sein.

Wir dürfen also sagen: die drei Glycosereste der Melitriose sind mit einer Rohrzucker-artigen und einer Milchzucker-artigen Bindung mit einander verknüpft. Diese Beziehungen machen die Melitriose zu einer der interessantesten Zuckerarten.

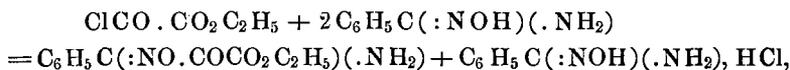
556. Ferd. Tiemann: Neuere Beobachtungen über Amidoxime und Azoxime.

(IV. Mittheilung.)

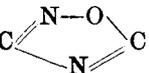
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXI; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

In der folgenden Mittheilung bespreche ich einige neuerdings beobachtete Umsetzungen der Amidoxime, welche, weil sie allgemeiner in dieser Körperklasse eintreten, nach meinem Dafürhalten ein gewisses Interesse in Anspruch nehmen dürfen. Ich fasse zunächst die allgemeinen Ergebnisse der von den Herren: Alois Wurm, Hermann Zimmer, Julius Stieglitz und Hermann Koch ausgeführten Versuche zusammen und bringe alsdann die Berichte der einzelnen Experimentatoren zum Abdruck.

Chloroxalsäureäthyläther wirkt auf Benzenylamidoxim im Sinne der Gleichung:



unter Bildung von Benzenylamidoximoxalsäureäthyläther und Benzenylamidoximchlorhydrat ein. Der Benzenylamidoximoxalsäureäthyläther und die daraus durch Digeriren mit Wasser erhaltene Benzenylamidoximoxalsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{NO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H})(\cdot\text{NH}_2)$, sind indessen, wie A. Wurm beobachtet hat, sehr unbeständige Verbindungen; der erstere geht unter Abspaltung von Wasser mit grösster Leichtigkeit

in Benzenylazoximethenylcarbonsäureäthyläther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}$  $\cdot \text{C}$.