Ueber die Raffinose, respective Melitose, eine in den Rübenzuckermelassen und im Baumwollsamem vorkommende Zuckerart, sind in neuerer Zeit eine ganze Reihe von Publicationen erschienen und zwar von B. Tollens*), E. O. v. Lippmann**), C. Scheibler***), P. Rischbiet und B. Tollens†), Ritthausen††) und Böhm†††).

Die beiden letzten Verfasser fanden den Zucker im Baumwollsamem und nannten ihn Gossypose (Böhm) oder Melitose (Ritthausen). Letzteren Namen wählte Ritthausen, weil er die Substanz für identisch mit dem früher von Johnston und ebenso von Berthelot in der Eucalyptus-Manna aufgefundenen Zuckerart (Melitose) hält.

Die übrigen Forscher haben die Raffinose aus den Zuckerrübenmelassen, respective dem nach dem Strontianitverfahren erhaltenen Zucker, sowie dann auch direct aus Nachzucker und sogar aus Rübensäften (Lippmann) dargestellt und zum Vergleiche zum Theil den aus Baumwollsamem, sowie auch den aus Eucalyptus-Manna dargestellten Zucker herangezogen und die Identität der Raffinose und Melitose dargethan.

Ein hervorragendes Interesse hat diese Zuckerart namentlich dadurch, dass sie eine erheblich viel grössere specifische Drehung besitzt als der Rohrzucker und so die Ursache der merkwürdigen Erscheinung ist, dass mancher Rübenzucker und namentlich auch Melassen eine höhere Polarisation zeigen als dem vorhandenen Rohrzucker entspricht, respective dass die Summe von aus der Polarisation berechnetem Zucker, Wasser und Mineralstoffen mehr als 100 % beträgt. Diese namentlich seit der Einführung des Strontianitverfahrens häufiger vorkommende Beobachtung hatte schon vor der directen Erkennung der Raffinose zur Annahme einer höher polarisirenden Zuckerart, die man Pluszucker benannte, geführt. §)

Zur Herstellung der Raffinose aus Melassen, respective auch sogar

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **18**, 26.

) Zeitschr. f. deutsche Zuckerindustrie 1885; durch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **18, Ref. 188 und Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **18**, 3087.

***) Ebenda **18**, 1409 und 1779.

†) Ebenda **18**, 2611.

††) Journal für praktische Chemie [N. F.] **29**, 351.

†††) Ebenda [N. F.] **30**, 37.

§) Mittheilungen hierüber haben Reichardt und Bittmann (Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1882, pag. 764) gemacht.

aus Rübensäften sind nach Scheibler folgende Eigenschaften von Bedeutung:

1) Beim Behandeln mit überschüssigem Strontianhydrat in Siedehitze scheidet sich aus einer Raffinose enthaltenden Melasse mit dem Rohrzuckerdistrontiumsaccharat auch eine Raffinosestrontianverbindung aus.

2) Dagegen wird aus einer Raffinose enthaltenden Melasselösung durch die zur Bildung von Monosaccharat eben nöthige Menge Strontianhydrat in der Kälte nur Rohrzucker und keine Raffinose ausgeschieden.

3) Die Raffinose ist in starkem Alkohol weit schwerer löslich als der Rohrzucker.

Durch wiederholte abwechselnde Anwendung der beiden ersten Operationen und immer dazwischen liegende Zersetzung der Strontianverbindung durch Kohlensäure kann man aus den Melassen, respective Rübensäften ein an Raffinose relativ sehr reiches Gemisch mit Rohrzucker herstellen, welches schliesslich zu schleimig wird, um auf diese Weise weiter verarbeitet zu werden. Dieses trennt man dann durch Behandlung mit Alkohol. Man fügt zu dem Syrup so lange unter Erwärmen auf dem Wasserbade absoluten Alkohol, bis die auftretende Trübung eben nicht mehr verschwindet und lässt dann erkalten. Nach 10—12 Stunden hat sich dann am Boden des Gefässes ein an Raffinose sehr reicher Syrup abgeschieden, der durch noch zweimal wiederholte Ausfällung mit Alkohol aus seiner wässrigen Lösung noch mehr angereichert wird.

Schliesslich löst man in ganz wenig Wasser und versetzt in der Kälte so lange tropfenweise mit Alkohol unter Umschwenken als die entstehende Trübung gerade noch verschwindet, verschliesst dann den Kolben um Verdunstung zu verhindern und überlässt die Lösung sich selbst. Nach mehreren Tagen beginnt dann die Raffinose sich in feinen, meist zu kleinen Warzen oder Büscheln vereinigten Nadeln auszuscheiden. Ist man einmal im Besitz derartiger Krystalle, so kann man durch Einbringen einer Spur derselben die Ausscheidung der Raffinosekrystalle sehr beschleunigen. Durch Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung lassen sich die so erhaltenen Krystallkrusten noch weiter reinigen.

Die Zusammensetzung der Raffinose, die, wie Tollens und Rischbiet nachgewiesen haben, mit der Melitose aus Eucalyptus-

Manna*) und, wie ausser diesen auch Scheibler gezeigt hat, mit der aus Baumwollsamens erhaltenen identisch ist, war von Loiseau, der die Raffinose zuerst entdeckte, und anfänglich auch von Tollens zu $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ gefunden worden. Scheibler hat dann aber gezeigt, dass der Krystallwassergehalt damit nicht übereinstimmt. Bei vorsichtigem Austrocknen der krystallisirten Raffinose (d. h. anfangs im Vacuum neben Schwefelsäure und dann im Wassertrockenschrank bei 100° bis zum constanten Gewicht) ergibt sich dieser nämlich zu 15,15 %, ohne dass eine Zersetzung des Zuckers zu bemerken wäre.**)

Auf Grund dieser Bestimmung spricht sich Scheibler für die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ aus.***)

Tollens und Rischbiet bestätigen diese Zusammensetzung, sind aber der Ansicht, dass die Formel verdoppelt werden müsse und

der richtigste Ausdruck für die Zusammensetzung sei. Zu dieser Annahme werden die Verfasser namentlich bestimmt durch die Zusammensetzung der Natriumverbindung, welche die Raffinose beim Behandeln mit Alkohol und Natron liefert und die 6—7 % Natrium enthält.

Bei der Behandlung mit Säuren entstehen jedenfalls eine ganze Reihe von Körpern, unter denen nach Tollens und Rischbiet ziemlich sicher Laktose und Laevulose vorhanden sind. Entsprechend dem Gehalt an Laktose bildet sich bei fortgesetztem Erhitzen mit Salpetersäure Schleimsäure.

Direct reducirt die Raffinose Fehling'sche Lösung nicht, nach

*) Der einzige noch nicht ganz aufgeklärte Punkt in dieser Hinsicht ist die Angabe von Berthelot, dass die Melitose aus Eucalyptus-Manna beim Vergähren mit Hefe nur zur Hälfte in Alkohol und Kohlensäure umgewandelt wird, während die andere Hälfte als Eucalyn zurückbleibt. Tollens und Rischbiet haben bis jetzt nur die Rübenzuckerraffinose einem Gährversuche unterworfen, bei dem sie eine fast vollständige Umwandlung in Alkohol und Kohlensäure beobachteten.

**) Durch directe Erhitzung gelingt es nicht, diese 15,15 % Wasser ohne Caramelisirung auszutreiben, was voraussichtlich an der leichten partiellen Schmelzbarkeit der Raffinose liegt, die beim Wiedererstarren das Wasser zum Theil einschliesst.

***) Anschliessend an seinen Vorschlag zur Nomenclatur der Zuckerarten (s. dieses Heft p. 244) bemerkt er, dass hier der erste Repräsentant einer neuen Gruppe, der „Triose“-Gruppe vorliege, so dass man den Namen Raffinitriose oder Melitriose wählen müsse.

dem Invertiren aber bewirkt sie eine Kupferoxydulausscheidung. Das genaue Reductionsverhältniss ist bis jetzt noch nicht ermittelt, doch scheint nach Tollens und Rischbiet die Reductionswirkung geringer als die der Dextrose zu sein.

Die spezifische Drehung der Raffinose wurde von Scheibler in wässriger und alkoholischer Lösung zu

$$[\alpha]_D = +103,9 - 104,0,$$

von Tollens und Rischbiet zu

$$[\alpha]_D = +104 - 104,5^0$$

gefunden. *) Loiseau fand seinerzeit $[\alpha]_D = +105,5^0$. Ritthausen gibt für die Melitose aus Baumwollsaamen $[\alpha]_D = 104,4^0$ an.

Nach der Inversion ist die spezifische Drehungs anfangs $53,3^0$ und sinkt dann bei weiterer Einwirkung der Säure in der Wärme immer mehr. Ganz abgeschlossen sind die Versuche hierüber noch nicht. Sie zeigen aber ausserdem bis jetzt schon, dass die Drehung des Inversionsproductes sehr wesentlich durch die Temperatur beeinflusst wird.

Scheibler führt anhangsweise in seiner letzten Abhandlung noch einige praktisch wichtige, bisher nicht erklärliche Punkte an, die durch die Auffindung der Raffinose als Bestandtheil der Rüben ihre Erklärung finden.

Zunächst weist er darauf hin, dass sich die Rüben in den Mieten häufig in der Weise verändern, dass sie einen Kupferoxydlösungen reducirenden und bei der Scheidung mit Kalk sich dunkel färbenden Saft geben und dass bei dieser Veränderung die Polarisirung des Rübensaftes abnimmt. Diese Veränderung erleiden namentlich die hochpolarisirenden Rüben.

Man nahm bisher meist an, dass es sich hier um eine Umwandlung von Rohrzucker in Invertzucker handle, was bei der relativ grossen Beständigkeit des Rohrzuckers nicht sehr wahrscheinlich ist, während man nunmehr mit viel grösserer Berechtigung die Annahme machen darf, dass es sich um eine Veränderung der Raffinose handelt, welche, wie Scheibler gezeigt hat, viel leichter zersetzbar ist.

Weiterhin erinnert der Verfasser daran, dass gewisse Zuckersorten (namentlich Nachproducte), welche alkalisch reagiren und keine

*) Genau diesen Werth fanden die Verfasser auch bei der Melitose aus Eucalyptus-Manna, während Berthelot früher $[\alpha]_D = 78,2$, respective 85^0 gefunden hatte.

oder nur eine geringe Reaction gegen Kupferlösung zeigen, bei der Wasserbestimmung bei 100° sich stark bräunen und dabei einen viel höheren Wassergehalt ergeben, als sich nach dem äusseren Ansehen und dem Gefühl (Griff) hätte erwarten lassen und dass die erhaltenen braunen Trockenrückstände nunmehr Fehling'sche Lösung ganz erheblich reduciren.

Diese Erscheinungen sind so sichere Zeichen für die Anwesenheit von Raffinose, dass Scheibler geradezu als qualitative Prüfung eines Zuckers auf die Anwesenheit von Raffinose empfiehlt, denselben vor und nach dem Erhitzen auf 100° auf sein Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung zu prüfen und gleichzeitig zu beachten, ob sich derselbe dabei stark bräunt.

Zur Nomenclatur der Zuckerarten hat C. Scheibler*) einen Vorschlag gemacht, der eine Erkennung der Gruppe, zu welcher ein Zucker gehört, von vornherein ermöglichen soll.

Es sollen danach die Endung »ose« nur die Zuckerarten der Gruppe $C_6H_{12}O_6$ führen, während die Zuckerarten der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ mit der Endung »biose« benannt werden sollen. Der Grund für diese Wahl liegt darin, dass sich die Zucker der zweiten Gruppe alle**) unter der Einwirkung verdünnter Säuren (Inversion) stets unter Wasseraufnahme in 2 Molecüle der Zucker der ersten Gruppe spalten und zwar so, dass stets 1 Molecül Dextrose erhalten wird.

Diese Zersetzung vollzieht sich in folgender Weise:

Nachstehend theile ich die Namen der in die beiden Gruppen gehörigen Zuckerarten mit, die Scheibler zu gebrauchen vorschlägt.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 18, 646.

**) Nur für Melezitose ist es noch nicht nachgewiesen.

***) Vergleiche über diese Zuckerart den vorhergehenden Artikel.

†) Milchzucker, der ebenso wie die daraus entstehende Laktose $C_6H_{12}O_6$ von manchen Chemikern Galaktose genannt wird. Ein Uebelstand, der durch die neue Nomenclatur beseitigt wird.