Es scheint vielmehr ein größeres Molecul vorzuliegen. Das Phenylchinondiimid giebt beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin schon bei 50° viel blaues Indulin und daneben auch Azophenin $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_4$. Letzteres bleibt beim Auskochen der Schmelze mit verdünntem Alkohol zurück und wird durch Krystallisation des Rückstandes aus Xylol leicht rein in braunen glänzenden Blättchen erhalten.

Untersuchungen aus dem agriculturchemischen Laboratorium der Universität Göttingen *).

VII. Ueber die Verbindungen der Raffinose mit Basen (Raffinosate);

von *Dr. K. Beythien* und *B. Tollens* **).

(Eingelaufen den 25. September 1889.)

Die zuerst von *Loiseau* ***) aus Melasse hergestellte Raffinose ist erst dann näher beachtet worden, als *Tollens* †) sowie *Rischbieth* und *Tollens* ††) sie aus Melasse wieder

*) Siehe diese Annalen **249**, 215.

**) Auszug aus der Inaugural-Dissertation von *K. Beythien*.

***) Compt. rend. **82**, 1058. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 732, s. a. Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie d. deutsch. Reichs **35**, 1108 und *Stammer's Jahresber. d. Zuckerfabrikation* 1885, S. 185.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 26.

††) Diese Annalen **243**, 169.

erhalten, sie mit dem aus Baumwollsaamen von Ritthausen*) und von Böhm gewonnenen Producte und der aus Eucalyptus-Manna ursprünglich von Berthelot hergestellten krySTALLISIRten Melitose verglichen und nachgewiesen hatten, daß sie die Ursache des abnorm hohen Polarisirens mancher Zuckerproducte ist.

Scheibler, v. Lippmann, Creydt, Herzfeld und verschiedene andere Chemiker erweiterten die Kenntniss der Raffinose **). ***).

*) Journ. f. prakt. Chem. [2], **29**, 351. Siehe die weiteren Citate in der Dissertation, sowie Vereinszeitschrift **39**, 894 ff.

) Ganz vor Kurzem ist von Scheibler und Mittelmeyer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22, 1078) eine Abhandlung über die Inversion der Raffinose erschienen. Wir bemerken hierzu, daß unsere Arbeit zum Theil schon im vorigen Jahre angestellt und im Mai d. J. als Dissertation eingereicht ist.

***) Für den obigen Zucker wird jetzt meistens der von Loiseau vorgeschlagene Name *Raffinose* gebraucht. Scheibler dagegen bevorzugt den Namen *Melitose* als den älteren von Berthelot für den Eucalyptus-Manna-Zucker gebrauchten. Hiergegen könnte man nichts einwenden (s. a. diese Annalen **231**, 204), wenn nicht Berthelot (s. u.) selbst erklärt hätte, daß der von ihm früher erhaltene Zucker, also die eigentliche *Melitose*, verschieden von der heutigen *Raffinose* ist. In der That stimmen die Eigenschaften, welche ich an der Raffinose aus Melasse, Baumwollsaamen, Eucalyptusmanna gefunden habe, nur ungenügend mit denen, welche Berthelot ursprünglich mitgetheilt hat, so daß ich in meiner ersten Publication über *Raffinose* letztere nicht für identisch mit Berthelot's *Melitose* halten konnte; so ist zwischen der specifischen Drehung der Raffinose und der ursprünglichen Melitose eine Differenz von 20°.

Berthelot (Compt. rend. **103**, 533; s. Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlehydrate, Breslau 1888, S. 156) erklärt neuerdings bestimmt, daß seine ursprünglich erhaltene *Melitose* nicht identisch mit der *Raffinose* ist, daß zwar letztere erhalten wird, wenn man Melitose umkrystallisirt, daß aber die *Melitose* eine Doppelverbindung von Raffinose mit einem anderen Stoffe (Eucalyn) sei, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol zerlegt werde, indem sich dann reine *Raffinose* abscheidet.

Unter diesen Umständen darf man *Melitose* und *Raffinose* nicht

Trotz dieser Untersuchungen waren jedoch noch manche Lücken in der Kenntniss der Raffinose und ihrer Derivate vorhanden, deren Ausfüllung wünschenswerth war, und die folgenden Abhandlungen bringen einige zu diesem Zwecke dienliche Beiträge.

Zu den folgenden Versuchen ist absolut reine Raffinose benutzt worden. Raffinose war mit grosser Sorgfalt und Ausdauer in der Quantität von etwa 1 Kilo von Herrn stud. Horton aus Strontian-Melasse nach Tollens' Vorschrift hergestellt worden, indem die betreffende circa 18 pC. Raffinose haltende allmählich honigartig erstarrte Melasse, welche unter dem Mikroskop zahllose lange Nadeln enthielt, mit 60procentigem Alkohol verdünnt, zuerst in einer langsam wirkenden Balkenpresse, dann in einer kräftigen Kniehebelpresse von Syrup möglichst befreit wurde. Darauf ist die feste Masse mit je $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{4}$ Wasser mehrmals im Wasserbade in einer Schale geschmolzen, nach dem Erstarren wieder gepresst und schliesslich einige Male aus 60- bis 70procentigem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt worden.

Dieses Präparat, welches schneeweiss und im übrigen vortrefflich war, jedoch Fehling'sche Lösung noch ein wenig reducirte, wurde zur völligen Reinigung mit $\frac{1}{2}$ Theil Wasser, dem etwas gelöschter Kalk zugesetzt war, geschmolzen und erwärmt, bis eine Prüfung zeigte, dass Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt wurde, dann mit 3 Th. 95procentigem Alkohol vermischt.

für gleichbedeutend halten, sondern muss verschiedene Namen anwenden, und folglich bleibe ich bei dem übrigens jetzt eingebürgerten Namen Raffinose. Wenn man will, kann man auch, weil die Raffinose hydrolytisch drei Glycose-Moleculs liefert, Raffinotriose sagen.

Tollens.

Um die etwas gelb gewordene Lösung farblos zu erhalten, wurde sie kurze Zeit mit Thierkohle erwärmt, um kleine Mengen gelösten Kalkes zu fällen, mit Kohlensäure behandelt und darauf heifs filtrirt.

Die Raffinose krystallisirte bald in den bekannten, zu Warzen vereinigten, völlig weissen, seideglänzenden Nadeln und reducirte nicht im mindesten Fehling'sche Lösung. 5 g der lufttrockenen Substanz zeigten, zu 50 ccm gelöst, im 200 mm Rohr des Halbschattenapparates von Schmidt und Hänsch bei 20° eine Rechtsdrehung von 60,4 Graden (Scalentheilen), woraus sich $(\alpha)_D = 104,4^\circ$ ergibt.

Die im Liebig'schen Trockenrohr im Luftstrom bei sehr allmählich auf gegen 100° gesteigerter Temperatur ausgeführte Wasserbestimmung gab die theoretische Zahl.

I.	0,3076 g verloren	0,0471 H ₂ O.		
II.	0,5136 g	"	0,0779 "	
		Berechnet für		Gefunden
		C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆ + 5 H ₂ O		I. II.
	H ₂ O	15,15		15,31 15,17.

Ueber Verbindungen der Raffinose mit Basen (*Raffinosate*) war wenig bekannt, denn von derartigen Verbindungen waren nur solche mit *Natron* von Rischbieth und Tollens*) hergestellt, ferner war zu schliessen, dafs die Raffinose mit *Strontian* sowie mit *Kalk* Verbindungen eingeht, da die Raffinose sich in gröfserer Menge in den Flüssigkeiten befindet, welche von der Fällung des Zuckers mit Strontian oder Kalk aus der Melasse und Zersetzung der gefällten Saccharate mit Kohlensäure resultiren, woraus folgt, dafs wie der Rohrzucker, auch die Raffinose mit den Basen ausgefällt wird**). Auch

*) Diese Annalen **232**, 182.

) S. a. Burkhard, Chemiker-Zeitung **12, 1888. Rep. S. 39.

waren einige Andeutungen über Raffinosate mit Bleioxyd vorhanden (s. u.).

In unserer Arbeit haben wir gesehen, daß die Raffinose in der That die obigen Verbindungen liefert, und daß letztere den betreffenden Verbindungen des Rohrzuckers in mancher Hinsicht ähnlich sind, in anderer jedoch von denselben differiren.

Wir haben Raffinosate mit *Strontian*, *Baryt*, *Kalk*, *Bleioxyd* und *Natron* hergestellt. Das größte Interesse boten die Strontian- und die Natron-Raffinosate; erstere wegen der Anwendung in der Zucker-Industrie, letztere wegen einiger an die Zusammensetzung derselben zu knüpfender theoretischer Schlüsse.

Strontian-Raffinosat.

Wir benutzten Strontiankrystalle des Handels, welche noch einmal umkrystallisirt wurden. Die etwas feuchten Krystalle hatten einen Gehalt von 96,12 pC. $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$.

Um eine Verbindung von Strontian mit Raffinose herzustellen, verfahren wir, wie Landolt und Degener*) es für den Rohrzucker vorgeschrieben haben, und bemerkten gleich, daß man jedenfalls auf diese Weise reines Strontian-Raffinosat nicht so leicht gewinnt, wie beim Rohrzucker das Saccharat, indem ein einfaches kurzes Aufkochen von Raffinose, Strontian und Wasser nicht wie beim Rohrzucker zum Ziel führt, denn es bilden sich nicht körnige, gut abzapressende, sondern klebrige, dem Gefäße anhaftende Niederschläge, welche leicht festbrennen. (Ueber einige bez. Versuche s. u.)

Wenn man jedoch im Salzwasserbade *einige Stunden kocht*, werden die Niederschläge *pulverig* und *filtrirbar*, und ähnliche Wirkung hat ein Zusatz von etwas *Alkohol*.

5 g Raffinose (stets die krystallisirte wasserhaltige Verbindung), 10 g Strontiankrystalle, 20 cbcm Wasser gaben

*) Vereins-Zeitschrift **32**, 325.

nach 4 bis 6 stündigem Kochen im Salzwasserbade in einer mit Kork und aufgesetztem langen Rohr versehenen Flasche einen körnigen Niederschlag, welcher heifs an der Saugpumpe auf einer mit einem Läppchen und Filtrirpapier bedeckten Witt'schen Filterplatte abgesogen und darauf mit heifsem Strontianwasser, erst schwachem, dann starkem und absolutem Alkohol und endlich Aether gewaschen wurde.

Das so erhaltene weifse feine Pulver wurde einige Tage über Schwefelsäure bewahrt.

In absolutem Alkohol wie in Aether ist das Strontian-Raffinosat unlöslich, mit Wasser zusammengebracht, wird es anfangs klebrig und löst sich dann auf.

- I. 0,2112 g gaben im Platintiegel vorsichtig verascht und darauf heftig im Gebläse geglüht 0,0602 g Strontiumoxyd.
- II. 0,1847 g verloren bei ganz allmählich auf 100° gesteigerter Temperatur 0,0046 g Wasser.
- III. 0,1847 g der trockenen Substanz gaben 0,0538 SrO.

Berechnet für		Gefunden		
$C_{18}H_{92}O_{16}, 2 SrO, H_2O$		I.	II.	III.
H ₂ O	2,46	—	2,49	—
SrO	28,39	28,50	—	—
$C_{18}H_{92}O_{16}, 2 SrO$				
SrO	29,07	—	—	29,12.

Ein ähnliches Product wurde mit Anwendung von Alkohol erhalten, indem wir, um Fällung von freier Raffinose oder freiem Strontian zu vermeiden, folgendermassen operirten.

15 g Strontiankrystalle wurden in 50 cbcm Wasser warm gelöst und die Lösung mit so viel Alkohol vermischt, dafs eine zuerst entstandene Trübung sich beim Umschütteln noch eben wieder löste. Hiermit vereinigten wir die Lösung von 5 g Raffinose in 10 cbcm Wasser und kochten nun die klare oder vorher schnell filtrirte Lösung am Rückflufskühler im Wasserbade, bis der entstandene Niederschlag körnig wurde. Dann wurde mit der Saugpumpe filtrirt, erst mit heifsem, verdünntem, dann mit absolutem Alkohol und zuletzt mit

Aether gewaschen. Das erhaltene Product (5 g) zeigte sich als amorphes, weißes Pulver. Es wurde im Exsiccator, in welchem sich ein Gefäß mit Natronkalk befand, bewahrt.

I. 0,2637 g gaben 0,0746 SrO.

II. 0,2441 g „ 0,069 „

Berechnet für		Gefunden	
$C_{18}H_{32}O_{16}, 2SrO + H_2O$		I.	II.
SrO	28,29	28,28	28,27.

Nach dem Trocknen bei 100° im Trockenschrank neben einem Gefäße mit Natronkalk war die Substanz gelblich gefärbt.

I. 0,2391 g gaben 0,0729 SrO.

II. 0,3389 g „ 0,1027 „

Berechnet für		Gefunden	
$C_{18}H_{32}O_{16}, 2SrO$		I.	II.
SrO	29,07	30,49	30,30.

Jetzt wurde der Rest der über Schwefelsäure bewahrten Substanz sehr vorsichtig getrocknet, indem er in ein im Wasserbade befindliches Liebig'sches Trockenrohr gebracht und unter Ueberleiten eines durch Chlorcalcium, Kali und Schwefelsäure getrockneten Luftstromes sehr langsam auf 30 bis 40°, dann auf 60 bis 80° erwärmt wurde. Die so getrocknete Substanz war nicht im mindesten gelb gefärbt.

2,3134 g verloren hierbei 0,0571 H₂O.

Berechnet für		Gefunden
$C_{18}H_{32}O_{16}, 2SrO + H_2O$		
H ₂ O	2,47	2,47.

I. 0,2202 g der getrockneten Substanz gaben 0,0638 SrO.

II. 0,2270 g gaben 0,0655 SrO.

III. 0,4742 g „ mit Bleichromat 0,5290 CO₂ und 0,1864 H₂O.

IV. 0,3209 g „ 0,3566 CO₂ und 0,1350 H₂O.

Berechnet für		Gefunden			
$C_{18}H_{32}O_{16}, 2SrO$		I.	II.	III.	IV.
C	30,38	—	—	30,42	30,25
H	4,50	—	—	4,37	4,64
SrO	29,07	28,97	28,85	—	—

Die unter Zusatz von Alkohol bereitete Verbindung hielt also wie die ohne Alkohol hergestellte auf 1 Mol. Raffinose 2 Mol. Strontian, obgleich die Materialien im Verhältnifs von 5 g Raffinose und 15 g $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, d. i. 1 Mol. Raffinose und 6,7 Mol. Strontian zusammengebracht waren.

Eine ganz ähnliche Verbindung erhielten wir aus 5 g Raffinose mit nur 7,5 g $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$.

- I. 0,2704 g gaben 0,0861 SrO.
 II. 0,2421 g „ 0,0775 „
 III. 0,4358 g „ mit Bleichromat 0,4781 CO_2 und 0,1781 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}, 2\text{SrO}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	30,38	—	—	29,92
H	4,50	—	—	4,54
SrO	29,07	31,84	32,01	—

Es ist also in wässriger, sowie in alkoholischer Lösung, trotz des Ueberschusses von Strontian, das *Di-Strontian-Raffinosat* erhalten worden, und man muß hieraus schließen, daß eine Verbindung von 1 Mol. Raffinose mit 3 Mol. Strontian nicht existirt, oder sich doch auf ähnliche Weise wie oben beschrieben, nicht darstellen läßt.

Mannigfach abgeänderte Versuche, ein *Mono-Strontian-Raffinosat* herzustellen, welches dem von Scheibler*) mit dem Rohrzucker erhaltenen Saccharate $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}, \text{SrO}$ entsprechen würde, lieferten entweder die Di-Strontian-Verbindung oder aber Raffinosekrystalle, welche kaum Strontian enthielten.

Die Raffinose bildet sonach stets das *Di-Strontian-Raffinosat*, welches über Schwefelsäure getrocknet die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}, 2\text{SrO} + \text{H}_2\text{O}$ hat und bei 80° wasserfrei wird, sie verhält sich folglich dem Strontian gegenüber nur zum Theil wie der Rohrzucker; besonders ist die weniger leichte Bildung des Saccharates gegenüber dem Rohrzucker hervorzuheben.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 984.

Vor Feststellung der beschriebenen Methode der Bereitung des Strontian-Raffinosates haben wir, wie oben angegeben, versucht, das Raffinosat durch kurzes Kochen der Materialien zu gewinnen, und wir fanden hierbei, daß die Methode, welche beim Rohrzucker mit Leichtigkeit zum Strontiansaccharat führt, bei der Raffinose nicht anwendbar ist und auch bei Gemengen von Zucker mit Raffinose im Stiche lassen kann. Bezüglich dieser Versuche sei auf die Dissertation verwiesen.

Zugleich mit Ausführung der oben angegebenen Analysen haben wir gesucht, die in den beschriebenen Strontianverbindungen enthaltene Raffinose durch *Polarisation* zu bestimmen, jedoch keine guten Resultate erhalten, und es scheint, daß bei der Zersetzung der Strontianverbindung durch Kohlensäure ein Theil der Raffinose nicht wieder als solche in Lösung geht oder aber, daß sie in andere Stoffe übergeführt wird, denn stets zeigte die von dem Strontiancarbonat abfiltrirte, auf bestimmtes Volum gebrachte Lösung eine für die im Raffinosate enthaltene Raffinose zu geringe Polarisation (s. die Einzelangaben in der Dissertation).

Zum Theil mag dies auf Inversion der freiwerdenden Raffinose durch Kohlensäure beruhen, zum Theil mag jedoch schon in dem Raffinosate selbst die Raffinose umgewandelt sein; es entsteht, wie sich später gezeigt hat, bei langem Kochen von Strontian mit Raffinose *Milchsäure* (s. u.), und die Bildung dieser Säure ist vielleicht bei dieser Verminderung der Polarisation betheiligt.

In allen Fällen ist übrigens die Zersetzung nur eine theilweise gewesen, denn aus den zur Polarisation benutzten Lösungen krystallisirte bald Raffinose in den bekannten warzenförmig gruppirtten Nadeln aus, welche nach der Reinigung die Polarisation 104,5° ergaben.

Baryt-Raffinosat.

Selbst bei tagelangem Kochen von Raffinose mit Baryumhydroxyd in verdünnter wässriger Lösung entsteht nicht die mindeste Ausscheidung, doch färbt sich die Flüssigkeit gelb, es beginnt also eine Zersetzung.

Alkohol fällt aus der Lösung einen Niederschlag; da aber sowohl Baryt, als auch, obwohl langsamer, Raffinose für sich durch Alkohol gefällt werden, so gelingt es nicht, auf diese Weise die gewünschte Verbindung zu erhalten, wohl aber auf folgende Weise.

Mono-Baryt-Raffinosat. — Sättigt man eine Lösung von 3 g Barytkrystallen (etwas mehr als 2 Mol.) in 60 g Wasser möglichst mit Alkohol, ohne dafs eine bleibende Fällung entsteht, und giebt hierzu eine Lösung von 2,5 g Raffinose (1 Mol.) in 5 g Wasser, so entsteht alsbald eine Fällung, welche klebrig ist, dem Gefäfs anhaftet und von der überstehenden klaren Flüssigkeit durch Abgiefsen befreit wird. Die schwach röthliche Ausscheidung wird nach kurzer Zeit hart und spröde und läfst sich im Mörser pulverisiren. Wir wuschen die Masse mehrmals mit Alkohol und darauf mit Aether aus, indem wir sie zugleich verrieben. Ein gründliches Auswaschen ist jedoch auf diese Weise wohl kaum zu erreichen.

Die so erhaltene Verbindung zeigte sich als amorphes schwach röthliches Pulver.

Zur Analyse wurde die Substanz nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Liebig'schen Rohr im kohlensäurefreien Luftstrom bei 100° getrocknet.

Zum Zweck der Baryumbestimmung wurde eine abgewogene Menge in Wasser gelöst und das Baryum als Sulfat gefällt, oder aber das Baryum wurde durch Abrauchen der Substanz mit Schwefelsäure in Sulfat übergeführt.

I.	0,3967 g	gaben	0,1405	BaSO ₄	=	0,0923	BaO.
II.	0,1304 g	"	0,0484	"	=	0,03178	"
III.	0,2268 g	"	0,0782	"	=	0,05135	"

IV. 0,2705 g gaben mit Bleichromat verbrannt 0,3203 CO₂ und 0,1372 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆ , BaO	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	32,88	—	—	—	32,25
H	4,87	—	—	—	5,64
BaO	23,28	23,27	24,37	22,64	—

Aus obigen Zahlen folgt, daß *Mono-Baryt-Raffinosat* vorliegt, aber ebenfalls, daß die Substanz schwer zu reinigen ist, indem leicht Baryt oder Raffinose mit niedergerissen werden.

Di-Baryt-Raffinosat. — Wird zur Herstellung der Baryt-Verbindung ebenso verfahren wie in dem vorigen Versuche, aber auf 1 Mol. Raffinose 3 Mol. Baryt angewendet, also auf 3 g Raffinose 4,5 g Baryt, so erhält man eine Verbindung, deren Analyse Zahlen ergibt, welche annähernd auf ein Raffinosat mit 2 Mol. Baryt passen.

Bei 100° im Strom reiner Luft getrocknetes Material von verschiedenen Darstellungen gab folgende Zahlen :

- I. 0,2737 g gaben 0,1700 BaSO₄ und 0,11163 BaO.
- II. 0,3949 g „ 0,2371 „ „ 0,1557 „
- III. 0,1462 g „ 0,1380 CO₂ und 0,0557 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆ , 2 BaO	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	26,67	—	—	25,74
H	3,96	—	—	4,23
BaO	37,78	40,79	39,43	—

Mit Baryt liefert Raffinose also sowohl das *Mono-Baryt-* als auch das *Di-Baryt-Raffinosat*, letzteres aber nur, wenn bedeutend mehr Baryt als erforderlich vorhanden ist. Diese Raffinosate sind schwer völlig zu reinigen und wir geben obige Resultate auch nur unter Vorbehalt.

Kalk-Raffinosat *).

Gegen Kalk verhält sich Raffinose ungefähr wie Rohrzucker, denn in einer RaffinoseLösung vermindert sich ge-

*) Harperath, Stammer's Jahresbericht der Zuckerfabrikation. 1886. S. 115.

löschter Kalk, und aus der nach einiger Zeit filtrirten Lösung scheidet sich beim Kochen eine Gallerte aus, welche beim Erkalten wieder in Lösung geht. Durch etwa einstündiges Erhitzen im Wasserbade wird der Niederschlag compacter. Auch Alkohol fällt einen Niederschlag aus.

3 g Raffinose, 100 cbcm Wasser und 0,4 Kalkhydrat wurden einige Tage bei Zimmertemperatur in Berührung gelassen, darauf wurde filtrirt und die Lösung einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Die Ausscheidung wurde schnell im Heißwassertrichter mittelst der Saugpumpe abfiltrirt, erst mit heißem verdünnten, dann concentrirtem und absolutem Alkohol, endlich Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Es blieb wie in den obigen Fällen ein feines weißes Pulver.

- I. 0,1894 g gaben beim Glühen 0,044 g CaO.
 II. 0,2480 g „ 0,0582 CaO.
 III. 0,8644 g verloren im Liebig'schen Trockenrohr bei 100° 0,045 Wasser.

Berechnet für $C_{18}H_{32}O_{16}, 3 \text{ CaO} + 2 \text{ H}_2\text{O}$		Gefunden		
		I.	II.	III.
CaO	23,72	23,23	23,47	—
H ₂ O	5,08	—	—	5,21.

- I. 0,2280 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0566 CaO.
 II. 0,2114 g gaben mit Bleichromat verbrannt 0,2486 CO₂ und 0,095 H₂O.

Berechnet für $C_{18}H_{32}O_{16}, 3 \text{ CaO}$		Gefunden	
		I.	II.
C	32,14	—	32,07
H	4,76	—	4,99
CaO	25,00	24,82	—

Die entstandene Verbindung ist also *Tri-Kalk-Raffinosat*.

Als wieder 3 g *Raffinose*, 100 cbcm Wasser und 0,4 g *Kalkhydrat* digerirt und nach einigen Tagen filtrirt waren, fällten wir mit Alkohol in der Kälte aus. Das erst über Schwefelsäure, dann im Trockenrohr bei 100° getrocknete

Präparat gab bei der Kalkbestimmung intermediäre Zahlen, welche sich mehr dem Raffinosate mit 3 CaO nähern, als dem Raffinosate mit 2 CaO.

I. 0,1669 g gaben 0,038 CaO.

II. 0,1562 g „ 0,0357 „

also resp. 22,76 und 22,85 pC. CaO, während Tri-Kalk-Raffinosat 25,00 pC. und Di-Kalk-Raffinosat 18,18 pC. CaO enthalten.

Bleioxyd-Raffinosat.

Nach den Angaben von Pfeiffer und Langen*) giebt Raffinose mit Bleioxyd eine schwer oder nicht in Wasser lösliche Verbindung, und nach früheren Angaben von Pellet und Biard werden Raffinoselösungen durch Bleiessig mit gleichzeitig zugegebenem Alkohol sowie durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt.

v. Lippmann und Pellet stellten die Fällung durch Bleiessig mit Alkohol neuerdings in Abrede, doch bezieht sich dies auf Raffinose im zuckerhaltigen Rübensaft (s. u.).

Wir haben die *Fällbarkeit von Raffinoselösungen durch Bleiessig mit Alkohol oder Ammoniak* zuerst genau festgestellt und darauf zur Herstellung des *Bleioxyd-Raffinosates* benutzt.

25 cbcm Bleiessig vom spec. Gewicht 1,232, welche circa 6 g Bleioxyd enthalten, wurden mit so viel Ammoniak versetzt, wie möglich war, ohne dafs sogleich Trübung entstand, dann wurde die Flüssigkeit in eine Lösung von 5 g Raffinose in 20 cbcm Wasser geträpelt.

Die ausgeschiedene Bleiverbindung war ein schlecht filtrirender Kleister, welcher an der Saugpumpe mehrfach mit Wasser gewaschen wurde; nach dem darauf folgenden Aus-

*) Vereinszeitschrift **37**, 974. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, Ref. 158.

waschen mit Alkohol und Aether war sie ein feines weisses Pulver, welches zur Analyse bei 100° getrocknet wurde.

Aehnlich wurde die Verbindung erhalten, als wir 3 g Raffinose in 10 cbcm Wasser lösten, abkühlten, 10 cbcm Bleiessig zusetzten und die klare Lösung mit Alkohol fällten.

Das Blei wurde als Bleisulfat aus der schwach salpetersauren Lösung des Raffinosates gefällt und meist auf gewogenem Filter bei 100° gewogen.

- I. 0,1947 g (mit Bleiessig und Ammoniak erhalten) gaben 0,1502 $\text{PbSO}_4 = 0,1104 \text{ PbO}$.
 II. 0,1755 g derselben Substanz gaben 0,1367 $\text{PbSO}_4 = 0,1005 \text{ PbO}$.
 III. 0,2040 g (mit Bleiessig und Alkohol erhalten) gaben 0,1577 $\text{PbSO}_4 = 0,1159 \text{ PbO}$.
 IV. 0,3879 g gaben 0,2607 CO_2 und 0,0895 H_2O .
 V. 0,2535 g " 0,1703 " " 0,0646 "

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}, 3 \text{ PbO}$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	18,46	—	—	—	18,33	18,32
H	2,73	—	—	—	2,56	2,83
PbO	56,92	56,70	57,27	56,81	—	—

Die Verbindung ist also *Tri-Blei-Raffinosat*.

Im Anschluß an obige Versuche und, um die in der Litteratur vorhandene Unsicherheit in Betreff der Fällung der Raffinose mittelst Bleiessig und Ammoniak zu heben, hat der Eine von uns eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand ausgeführt und publicirt*), durch welche bewiesen wird, dafs selbst recht *verdünnte Raffinoselösungen* (bis circa $\frac{1}{10}$ pC.) durch *Bleiessig und Alkohol* gefällt werden, falls zugleich Wärme angewandt wird, ferner hat sich aber gezeigt, dafs diese Fällung ausbleibt bei Gegenwart erheblicher Mengen von Zucker, und dafs demzufolge in Zuckersäften vorhandene nicht gar zu grofse Raffinosemengen durch Bleiessig und Alkohol nicht gefällt werden können.

*) Vereinszeitschrift **39**, 748.

Natron-Raffinosate.

Von besonderem Interesse war die Untersuchung des Natron-Raffinosates, weil aus der in einer früheren Untersuchung gefundenen Zusammensetzung Schlüsse gezogen waren, welche nicht mit der jetzt meist angenommenen, besonders von Scheibler vertretenen Formel der Raffinose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$, in Uebereinstimmung sind.

Rischbieth und Tollens*) hatten eine Natronverbindung hergestellt, deren Zusammensetzung nur zu einer C_{12} haltenden Formel der Raffinose paßt, und bei der Uebereinstimmung aller übrigen Eigenschaften und Reactionen der Raffinose mit der C_{18} haltenden Formel hatten jene Autoren für das beste gehalten, die Formel $C_{36}H_{64}O_{32} + 10 H_2O$ aufzustellen, in welcher sowohl C_{12} als C_{18} enthalten sind.

Nun sind aber neuerdings weitere wichtige Gründe für die Richtigkeit der ursprünglichen Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$ aufgeführt, so fanden Tollens und F. Mayer**), sowie gleichzeitig Brown und Morris***) die Moleculargröße der Raffinose mittelst Raoult's Gefrierverfahren zu $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$ und de Vries†) kam zu demselben Resultate durch seine Bestimmungen der Diffusionsgeschwindigkeit von Raffinoselösungen durch pflanzliche Membranen.

Es erschien folglich von großem Interesse, die Untersuchung von Rischbieth und Tollens zu wiederholen, um ein neues Urtheil über den Werth derselben für die Entscheidung der obigen Frage zu gewinnen.

Das Natron-Raffinosat wurde genau nach den Vorschriften, welche Rischbieth und Tollens††), sowie Pfeiffer und

*) Diese Annalen **232**, 182.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21, 1566.

***) Journ. of the chem. Soc. 1888, S. 610. Chem. Centralbl. 1889, **1**, 295.

†) Comptes rendus **106**, 751.

††) Diese Annalen **232**, 182.

Tollens*) für ähnliche Verbindungen gegeben haben, gewonnen.

Das abgewogene Natrium wurde mit absolutem Alkohol in Natriumalkoholat übergeführt, dann in einem Mörser mit der Lösung der Raffinose in wenig Wasser vermischt. Mit absolutem Alkohol wurde das entstandene Raffinosat als zähe, klebrige, dem Mörser anhaftende Masse gefällt. Von dieser wurde die alkoholische Flüssigkeit abgegossen, die Masse von neuem in wenig Wasser gelöst, mit absolutem Alkohol wieder gefällt, und nun mit wiederholt erneuerten Mengen absoluten Alkohols und schliesslich Aether verrieben. Sie erschien zuletzt als ein homogenes feines Pulver, welches über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet wurde.

Es wurden auf dieselbe Menge Raffinose bei verschiedenen Bereitungen verschiedene Mengen Natrium angewandt, auf 1 Mol. Raffinose resp. 2, 3, 4 Atomgewichte Natrium.

In den erhaltenen Producten wurde der Natrongehalt durch Titiren mit Oxalsäure ermittelt.

Bereitung I. 5 g Raffinose, 10 g Wasser und 0,2 Natrium in 10 cbcm absolutem Alkohol, d. h. 1 Atom Na auf 1 Mol. Raffinose.

Gefunden im Raffinosate 4,20 und 4,17 pC. Na.

Bereitung II. 5 g Raffinose und 0,4 Natrium. 2 Atome Na auf 1 Mol. Raffinose.

Gefunden im Raffinosate 6,83 und 6,84 pC. Na.

Bereitung III. 5 g Raffinose und 0,6 Natrium. 3 Atome Na auf 1 Mol. Raffinose.

Gefunden im Raffinosate 7,75 und 7,89 pC. Na.

Bereitung IV. Verhältniß wie III.

Gefunden im Raffinosate 7,79 und 7,73 pC. Na.

Bereitung V. 5 g Raffinose und 0,8 Natrium. 4 Atome Natrium auf 1 Mol. Raffinose.

Gefunden im Raffinosate 8,32 und 8,17 pC. Na.

*) Diese Annalen **210**, 285.

Die Substanzen von den Bereitungen I und III wurden mit Bleichromat verbrannt.

Bereitung I. 0,2544 g gaben 0,3817 CO₂ und 0,1450 H₂O, oder 40,92 pC. C und 6,33 pC. H.

Bereitung III. 0,4125 g gaben 0,5804 CO₂ und 0,2257 H₂O, oder 38,37 pC. C und 6,08 pC. H.

Diese Zahlen stimmen im allgemeinen mit den von Rischbieth und Tollens früher erhaltenen überein, wenigstens sind unter den früher für Natrium erhaltenen Zahlen mehrere, welche sich wie die obigen zwischen 7 und 8 pC. Na bewegen. In mehreren anderen Fällen haben R. und T. circa 6 pC. Na gefunden, und hierauf gründeten R. und T. ihre Meinung über die Moleculargröße der Raffinose, indem der Formel C₁₂H₂₂O₁₁ ein Mono-Natrium-Derivat mit 6,32 pC. Na entspricht.

Nun sieht man jedoch an den Resultaten der oben beschriebenen Versuche, sowie theilweise auch an den von R. und T. erhaltenen, dafs nicht die Verbindung mit 6 pC. Na die am häufigsten entstehende oder beständigste ist, sondern vielmehr eine solche mit gegen 8 pC. Na, und man sieht ganz deutlich, dafs, wenn auch mit Anwendung steigender Mengen Natrium der Gehalt der Raffinosate an Natrium steigt, dies doch nicht unbegrenzt ist, dafs sich vielmehr bei gegen 8 pC. Natrium ein Ruhepunkt zeigt.

Bereitung Atom Na auf	Nr. I	Nr. II	III und IV	V
1 Mol. Raffinose	1	2	3	4
pC. Na in Raffinosate	4,18 pC.	6,84 pC.	7,79 pC.	8,24 pC.

Eine Steigerung der Natriummenge von 3 Atomen auf 4 Atome hat somit den Natriumgehalt kaum vermehrt, und aus den Versuchen von R. und T. ergibt sich, dafs auch bei Gegenwart von noch viel mehr Natrium (2,6 g Natrium auf 5 g Raffinose oder 13 Atome Na auf 1 Mol. Raffinose) der Natriumgehalt nur auf 7,98 pC. gestiegen war.

Ein Natriumgehalt von 7 bis 8 pC. entspricht, falls man auf 1 Atom Na ein Molecul der betr. Verbindung rechnet, einer Kohlehydratformel mit 9 Atomen Kohlenstoff, also etwa $C_9H_{16}O_8 + 2\frac{1}{2} H_2O$, d. h. einer mit allen anderen Beobachtungen im Widerspruch stehenden Formel, berechnet man aber auf 2 Atome Natrium, so ergibt sich $C_{18}H_{32}O_{16}$, denn die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$, Na_2O verlangt 8,12 pC. Na.

In der That stimmt hiermit das Resultat der Verbrennung des Productes von der Bereitung III.

	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_{16}, Na_2O$	Gefunden
C	38,16	38,37
H	5,65	6,08.

Mit überschüssigem Natriumalkoholat entsteht also Di-Natron-Raffinosat oder Di-Natrium-Raffinosat *).

Mit nur *einem* Molecul Natriumalkoholat entsteht dagegen Mono-Natrium-Raffinosat $C_{18}H_{31}O_{16} \cdot Na$, welches 4,37 pC. Na enthält, denn die Bereitung I hat Producte von 4,20 und 4,17 pC. Na gegeben, und die Verbrennung dieses Productes spricht ebenfalls für diese Formel.

	Berechnet für $C_{18}H_{31}O_{16} \cdot Na$	Gefunden
C	41,06	40,92
H	5,89	6,33.

Die Producte der Bereitung II und die von R. u. T. analysirten Producte, mit circa 6 pC. Natrium, sind jedenfalls Gemenge von Mono- und Di-Verbindung gewesen, und in der That fehlt bei derartigen amorphen Stoffen, wie den Natriumderivaten der Zuckerarten, die Garantie der Reinheit und Einheitlichkeit der Producte.

*) Wegen der Existenz des Mono-Natrium-Raffinosates nennt man die obige Verbindung wohl am besten Di-Natrium-Raffinosat, obgleich das einfachste ist, die Verbindung als Additionsproduct mit Natron zu betrachten.

Ob die oben aufgeführten Formeln, Mono-Natrium-Raffinosat $C_{18}H_{31}O_{16}$, Na und Di-Natrium-Raffinosat $C_{18}H_{32}O_{16}$, Na_2O , richtig sind, ob die zweite derselben nicht vielmehr $C_{18}H_{31}O_{16}$, Na + NaOH geschrieben werden muß, wollen wir dahingestellt sein lassen. Vielleicht ist $C_{18}H_{31}O_{16} \cdot Na + NaOH$ richtiger als die Formel mit Na_2O , weil die Formel auf diese Weise zu derjenigen eines Additionsproductes des Mono-Natrium-Raffinosates mit NaOH wird, und somit für die an und für sich bei Kohlehydraten einfacherer Zusammensetzung ungewöhnliche Thatsache, daß 2 At. Natrium von *einem* Molecule der Raffinose aufgenommen werden, wenigstens eine Art von Erklärung sich findet.

Nach Feststellung der Existenz der genannten Raffinosate spricht nun nichts mehr gegen die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ der Raffinose; im Gegentheil läßt sich die Existenz des *Di-Natrium-Raffinosates* als Argument gegen die Formel $C_{36}H_{64}O_{32}$ benutzen, weil die 8 pC. Na enthaltende Natriumverbindung eines solchen Körpers 4 At. Natrium enthalten müßte, also eine noch ungewöhnlichere Zahl verlangen würde.

Folglich nehmen wir die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$ der Raffinose ohne Rückhalt an.

Die von uns untersuchten Raffinosate sind folgende :

Mono-Baryt-Raffinosat	$C_{18}H_{32}O_{16} \cdot BaO$ *),
Di-Baryt-Raffinosat	$C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 2 BaO$,
Di-Strontian-Raffinosat	$C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 2 SrO$,
wasserhaltig	$C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 2 SrO \cdot H_2O$,
Tri-Kalk-Raffinosat	$C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 3 CaO$,
wasserhaltig	$C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 3 CaO \cdot 2 H_2O$,
Tri-Bleioxyd-Raffinosat	$C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 3 PbO$,
Mono-Natrium-Raffinosat	$C_{18}H_{31}O_{16} \cdot Na$,
Di-Natrium-Raffinosat	$C_{18}H_{31}O_{16} \cdot Na + NaOH$.

*) Die Formeln der Baryt-Raffinosate geben wir nur unter Vorbehalt (s. o.).