Ueber die Entstehung von Galactose und Lävulose aus Raffinose;

von *J. Haedicke* und *B. Tollens*.

Bei den Untersuchungen *), welche Tollens, Rischbiet, Creydt, ferner Scheibler, v. Lippmann u. A. angestellt haben, hat sich gezeigt, daß die Drehung, welche die Raffinose oder Melitose der Ebene des polarisirten Lichts ertheilt, sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in kurzem auf circa die Hälfte vermindert, und zwar fand Creydt**), daß die specifische Drehung $104,5^{\circ}$ durch viertelstündiges Erwärmen mit Salzsäure bei 70° bis auf $104,5 \times 0,507 = 52,89^{\circ}$ zurückgeht (c der ursprünglichen Lösung = 16, c der invertirten Salzsäure haltenden Lösung = 8).

Bei stärkerer oder längerer Einwirkung der Säure geht die Drehung noch weiter zurück, ohne jedoch wie beim Rohrzucker zu verschwinden oder in Linksdrehung überzugehen***).

Wünschenswerth war die Untersuchung der bei diesem Invertiren aus der Raffinose entstehenden Körper, welche Fehling'sche Lösung reduciren und voraussichtlich den Glycosen angehören.

Die von Berthelot†) bei Oxydation von Melitose beobachtete und von Rischbiet und Tollens††), sowie Creydt†††) quantitativ untersuchte Bildung von *Schleimsäure*

*) Diese Annalen **232**, 169, 205, woselbst weitere Citate zu finden.

**) Vorl. Notiz : Deutsche Zuckerindustrie 1886, Nr. 17, S. 757.

***) Für diese Umwandlung behalten wir der Kürze halber den Ausdruck „Inversion“ bei (s. diese Annalen **232**, 189 Anm.).

†) Chimie fondée sur la synthèse **2**, 261; Ann. chim. phys. [3] **46**, 66.

††) Diese Annalen **232**, 185.

†††) a. a. O.

beim Erhitzen der Raffinose mit Salpetersäure deutete darauf hin, daß sich unter diesen Glycosen *Galactose* befindet und $\frac{1}{3}$ dieser Glycosen ausmacht.

Es war nun von Wichtigkeit, einerseits die Gegenwart der Galactose durch ihre Abscheidung in Substanz sicher zu stellen und andererseits womöglich zu ermitteln, woraus die anderen $\frac{2}{3}$ der gebildeten Glycosen bestehen.

Zu diesem Zweck wurde Raffinose aus Baumwollsamensamen verwendet, und zwar wurde sie einmal mehrere Stunden, ein andermal nur kurze Zeit mit Schwefelsäure erwärmt, um im ersteren Falle eine energische, möglichst vollständige Inversion, im zweiten Falle dagegen möglichst geringe secundäre Zersetzungen der Glycosen zu erzielen.

A. Energetische Inversion.

Je 40 g Raffinose,

400 cbcm Wasser,

25 cbcm Schwefelsäure von 1,156 spec. Gewicht

wurden im Wasserbad im Kolben mit Steigrohr erhitzt. Nach $3\frac{1}{2}$ Stunden betrug die Drehung im 200 mm Rohr des Halbschattenapparates von Schmidt und Hänsch 11 Scalentheile, woraus nach :

$$(\alpha)^D = \frac{11 \times 0,346 \times 468,9}{40 \times 2 \times 1,0395} = 21,46^\circ$$

sich Verminderung der ursprünglichen specifischen Drehung von $104,5^\circ$ auf circa $\frac{1}{5}$ ergibt. Nach 5stündigem Kochen hatte sich die Lösung so stark gefärbt, daß die Beobachtung der Polarisation nicht mehr möglich war.

Mit Baryumcarbonat wurden die 5 Stunden lang gekochten Lösungen entsäuert, und die Filtrate im Vacuum zum Syrup eingedampft. Diese Syrupe erstarrten beim Stehen und gelegentlichen Umrühren und besonders nach dem Impfen mit kaum sichtbaren Spuren Galactose allmählich zu einem krystallinischen Brei, welcher durch Absaugen möglichst von Mutterlauge befreit wurde.

Die Krystalle wurden aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert und auf Papier an der Luft getrocknet. Sie bildeten wie das von Tollens*) schon früher erhaltene Präparat mikroskopische sechseitige Täfelchen. Vor der Analyse wurde die Substanz bei 70° getrocknet, wobei übrigens kein Gewichtsverlust eintrat.

I. 0,2565 g gaben 0,379 CO₂ und 0,1524 H₂O.

II. 0,3334 g " 0,4822 " " 0,1992 "

	Berechnet für C ₆ H ₁₂ O ₆	Gefunden	
		I.	II.
C	40,00	40,30	39,44
H	6,67	6,60	6,68
O	53,33	—	—

Die Zusammensetzung war also diejenige einer wasserfreien Glycose.

Das spezifische Drehungsvermögen erwies sich als dasjenige der Galactose, denn

I. 2,05 g mit Wasser zu 22,816 g Lösung von $d_{40}^{20} = 1,0346$ gebracht gaben im 200 mm Rohr des Schmidt und Hensch'schen Quarzkeil-Halbschattenapparates 43,37 Scalenthelle Rechtsdrehung, woraus $(\alpha)D = 80,71^{\circ}$.

II. 1,5044 g zu 14,9703 g Lösung von $d_{40}^{20} = 1,03896$ gebracht, drehten im 200 mm Rohr des obigen Apparates 4,85 Scalenthelle, wonach $(\alpha)D = 80,33^{\circ}$.

Die spezifische Drehung stimmt also völlig mit derjenigen der Galactose, da $(\alpha)D$ der letzteren in 10procentiger Lösung nach Rindell**) 80,509°, nach Meißl***) bei 18° 80,91° beträgt.

Wie bei Galactose aus Milchzucker war *Birotaion* vorhanden.

Zur Prüfung des Verhaltens gegen Fehling'sche Lösung wurde 1 g der Glycose in Wasser zu 100 cbcm gelöst.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2615; diese Annalen **232**, 191.

) Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie **4, 170.

***) Journ. f. prakt. Chem. [2] **22**, 100, s. a. Berichtigung daselbst S. 488.

20 cbcm unverdünnte Fehling'sche Lösung erforderten von dieser Lösung 10,425 cbcm, während nach Soxhlet*) 20 cbcm Fehling'sche Lösung 10,23 cbcm 1 procentige Galactoselösung erfordern.

1,9513 g der Glycose gaben mit 24 cbcm Salpetersäure von 1,15 spec. Gewicht auf $\frac{1}{8}$ Vol. abgedampft 1,4476 g oder 74,19 pC. Schleimsäure, während Galactose 74 bis 78 pC. dieser Säure liefert **).

Galactose ist also in der 5 Stunden invertirten Raffinose sicher enthalten. Neben Galactose muß nun, wie oben erläutert, noch ein beträchtliches Quantum anderer Glycosen vorhanden sein, und wir versuchten demnach letztere aus der Mutterlauge zu isoliren. Die betreffenden Syrupe wurden mit absolutem Alkohol einigemal ausgekocht und die alkoholischen Auszüge abgegossen. Beim Erkalten der letzteren, sowie beim Vermischen derselben mit Aether erschienen weiche Niederschläge, welche allmählich krystallisirten. Diese Krystalle wurden durch Liegen auf porösem Porcellan, sowie durch Umkrystallisiren gereinigt, worauf sie ein specifisches Drehungsvermögen $(\alpha)_D = 75^\circ$, also fast die Drehung der Galactose und keineswegs diejenige der Dextrose zeigten.

0,8913 g dieser Substanz gaben mit Salpetersäure 0,6344 oder 71,18 pC. Schleimsäure.

Folglich ist dies Product nahezu reine Galactose gewesen. Falls noch eine andere leicht krystallisirende Glycose, etwa *Dextrose*, entstanden ist, haben wir sie bei der beschriebenen unumgänglichen Reinigung verloren.

Die alkoholisch-ätherischen Fällungsflüssigkeiten konnten noch Lävulose enthalten, sie wurden also verdunstet, wieder in Alkohol gelöst und mit Aether versetzt. Der syrupöse

*) Journ. f. prakt. Chem. [2] 21, 290.

**) Kent und Tollens, a. a. O.

Rückstand der abgegossenen Alkohol-Aether-Lösung reducirte Fehling'sche Lösung, war jedoch optisch inactiv, enthielt also keine *nachweisbaren* Mengen *Lävulose*.

B. Gelinde Inversion.

Wie aus den Untersuchungen von v. Grote, Rodewald, Kent und Tollens*), Sieben**), Conrad und Guthzeit***) hervorgeht, ist Lävulose leichter durch Säuren zerstörbar als andere Glycosen, wenigstens leichter als Dextrose und Galactose, sie konnte also beim Erwärmen von Raffinose mit Säure entstanden, jedoch durch das 5 Stunden lange Kochen zerstört worden sein. Deshalb wurden jetzt

60 g Raffinose,

circa 540 cbcm Wasser,

36 cbcm Schwefelsäure von 1,156 spec. Gewicht

nur *eine* Stunde im Wasserbad auf 80° erwärmt, also ungefähr auf die Weise behandelt, welche die Drehung der Raffinose auf die Hälfte reducirt, und in der That war die ursprüngliche Drehung von 58,4° am Schmidt und Haensch'schen Apparat auf 29° herabgegangen.

Die mit Baryumcarbonat von Schwefelsäure befreite Lösung wurde zum Syrup abgedampft und sechsmal mit absolutem Alkohol ausgekocht. Die abgegossenen Auszüge wurden nach dem Erkalten von dem wieder Abgeschiedenen abgegossen und dann mit gleichem Volum Aether versetzt; am folgenden Tag wurde wieder abgegossen und hierauf eingedunstet.

Der so erhaltene Syrup drehte nun in der That stark *links*, denn als er in circa 20 cbcm Wasser gelöst und im 200 mm Rohr des Schmidt und Haensch'schen Quarzkeil-

*) Diese Annalen **175**, 181; **206**, 231.

) Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenz.-Ind. d. d. R. **31, 837, 869.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 439; **19**, 2569.

Apparates untersucht wurde, zeigte sich eine Linksdrehung von 16 Scalenthellen.

Um hieraus die spezifische Drehung zu berechnen, mußten wir die Concentration der Lösung kennen. Zur Ermittlung der letzteren haben wir nicht die Methode des Abdampfens und Wägens des Rückstandes benutzt, weil in diesem Fall wahrscheinlich mehr oder weniger Zersetzung eingetreten wäre, sondern haben nur einerseits das Resultat der Titrirung dieser Lösung mit Fehling'scher Flüssigkeit, unter Annahme, es sei Lävulose vorhanden, andererseits das spezifische Gewicht der Lösung benutzt.

Titrirung : 10 cbcm der polarisirten Lösung wurden zu 100 cbcm verdünnt. Von letzterer Flüssigkeit waren im Mittel 15,8 cbcm zur Reduction von 10 cbcm unverdünnter Fehling'scher Lösung erforderlich. Nach Soxhlet*) entsprechen 10 cbcm Fehling'scher Lösung 0,05144 g Lävulose, diese sind enthalten in 15,8 cbcm der verdünnten oder 1,58 cbcm der concentrirteren Lösung, folglich hält letztere 3,256 pC. Lävulose.

Das spezifische Gewicht der polarisirten Lösung war 1,01492 bei 20°.

Dextroselösungen von der genannten Dichte enthalten nach Salomon's**) Tabelle interpolirt 3,9 g in 100 cbcm oder 3,84 pC.

Rohrzuckerlösungen von diesem specifischen Gewicht bei 17½° enthalten nach Brix's Tabelle 3,8 pC. Zucker***).

Wendet man endlich die Methode von Brown und Heron†) an, indem man die zweite und dritte Decimale des

*) Journ. f. prakt. Chem. [2] **21**, 290.

) Dasselbst [2] **28, 96.

***) Frühling und Schulz, Anleitung zur Untersuchung u. s. w., 3. Aufl., Braunschweig 1885, S. 48.

†) Diese Annalen **199**, 175.

specifischen Gewichtes durch 3,86 dividirt, so erhält man

$$\frac{14,92}{3,86} = 3,87 \text{ pC.}$$

Das Mittel der drei Zahlen 3,84, 3,80 und 3,87 pC. ist 3,84 pC. und entfernt sich, wie man sieht, zwar etwas von 3,235 pC., aber doch nicht zu sehr; denn es ist klar, daß der wirkliche Gehalt an Lävulose ein geringerer als 3,83 pC. sein muß, weil alle außer Lävulose etwa vorhandenen Unreinigkeiten das specifische Gewicht erhöht haben müssen.

Unter Annahme des durch das specifische Gewicht ermittelten Procentgehaltes 3,83 pC. und des titrimetrisch gewonnenen Gehaltes 3,235 g in 100 cbcm berechnen sich nun für $(\alpha)D$ nach

$$\frac{16 \times 0,346 \times 100}{3,83 \times 2 \times 1,01492} = - 71,2^{\circ},$$

$$\frac{16 \times 0,346 \times 100}{3,235 \times 2} = - 85,6^{\circ}.$$

Diese Werthe entfernen sich nun nicht unbedeutend von den früher der Lävulose zugeschriebenen — 100 bis 106°, nähern sich dagegen sehr den von Herzfeld und Winter neuerdings ermittelten Zahlen, denn nach der ersten Mittheilung Herzfeld's liegt $(\alpha)D$ der Lävulose bei 20° zwischen 68,46 und 77,81° und berechnet sich für gegen 4procentige Lösungen 68,93°. Nach der neuesten Mittheilung Herzfeld's *) liegt die specifische Drehung der Lävulose in 20-procentiger Lösung bei — 70 bis 71°.

Jedenfalls entsteht nach unseren Beobachtungen aus der Raffinose eine stark linksdrehende, syrupartig erhaltene Glycose von annähernd dem specifischen Drehungsvermögen der Lävulose, und folglich ist die Annahme, diese sei wirklich Lävulose, wenigstens von größter Wahrscheinlichkeit.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 391.

Nach Ermittlung von Galactose und Lävulose in den Inversionsproducten der Raffinose haben wir gesucht, etwas weiteren Aufschluß durch Hydrogenisation der bleibenden großen Mengen syrupartiger Mutterlaugen zu gewinnen.

Die von der 5 Stunden invertirten Raffinose herrührenden Mutterlaugen einerseits, und andererseits die Syrupe von der nur 1 Stunde gekochten Raffinose wurden in verdünnter Lösung 14 Tage mit Natriumamalgam unter guter Kühlung behandelt, welches Verfahren dem Einen *) von uns schon vor einiger Zeit mit gelinde invertirter Raffinose Nadeln von 186° Schmelzpunkt geliefert hatte.

Nach 14 Tagen war die Reductionsfähigkeit der Flüssigkeit gegen Fehling'sche Lösung fast verschwunden. Die mit Schwefelsäure gesättigte Lösung wurde durch mehrmaliges Eindampfen und Auskrystallisiren des Glaubersalzes, sowie durch Aufnehmen der eingedunsteten Masse in 82procentigem Alkohol von Natronsalz befreit und wieder eingedunstet, worauf sich bald Nadeln zeigten und zwar in größerer Menge in der Portion, welche von Raffinose, welche 5 Stunden invertirt war, herrührte, als in der zweiten Portion, welche von nur eine Stunde invertirter Raffinose stammte. Diese Nadeln waren nach dem Umkrystallisiren frei von Asche.

Die Analyse des Productes, welches von der 5 Stunden invertirten Raffinose stammte, gab folgende Zahlen :

- I. 0,2306 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,3337 CO₂ und 0,1588 H₂O.
 II. 0,2393 g gaben 0,3428 CO₂ und 0,1643 H₂O.

	Berechnet für C ₆ H ₁₄ O ₆	Gefunden	
		I.	II.
C	39,56	39,46	39,41
H	7,69	7,65	7,63.

Die Zusammensetzung entspricht also derjenigen des

*) Diese Annalen 232, 192.

Mannits oder Dulcits. Ferner entspricht diesen Körpern das sonstige Verhalten unserer Nadeln, denn sie waren optisch inactiv und indifferent gegen Fehling'sche Lösung sowie gegen Phenylhydrazin.

Der Schmelzpunkt lag bei gegen 160° , also niedriger als derjenige der Nadeln, welche früher Tollens *) aus nur kurze Zeit invertirter Raffinose erhielt, und es gelang nicht, ihn durch Umkrystallisiren zu verändern.

Der Schmelzpunkt des Dulcits liegt nun bekanntlich bei 186° und derjenige des Mannits bei 166° , und folglich war unsere Substanz weder als reiner Mannit noch als reiner Dulcit anzusprechen, sie konnte jedoch ein Gemenge der beiden genannten Substanzen sein, welches eventuell einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigen mochte, als jede Substanz für sich, wie man nach Analogie mit manchen anderen Beispielen, so dem bekannten Verhalten der festen Fettsäuren, schliessen konnte.

Zum Prüfen dieser Vermuthung wurden 0,2 g Mannit und 0,2 g Dulcit gemengt, in Wasser gelöst und unter Umrühren eingedunstet, wobei eine Substanz resultirte, welche in der That bei gegen 160° schmolz.

Zur Prüfung, ob in unserem aus Raffinose erhaltenen, bei 160° schmelzenden Körper Dulcit enthalten war, wurden ferner 0,2 g mit Salpetersäure oxydirt und 0,0268 g einer bei gegen 208° schmelzenden Säure, also 13,4 pC. *Schleimsäure*, erhalten. Dieser Versuch zeigte, dafs zwar Dulcit vorhanden war, dafs er jedoch nicht rein sein konnte, denn 0,2 g Dulcit lieferten auf gleiche Weise oxydirt 0,0672 g *Schleimsäure* oder 33,6 pC.

Ferner wurden 0,1753 g eines Gemenges aus gleichen

*) Diese Annalen a. a. O.

Theilen Mannit und Dulcit oxydirt, wobei 0,0231 g oder 13,18 pC. *Schleimsäure* resultirten.

Hiernach liegt also ein Gemenge von ungefähr gleichen Theilen Mannit und Dulcit vor, doch bleibt noch ein Bedenken, denn aus unserem Producte liefs sich, wie angegeben, nicht durch Krystallisation aus wenig Wasser ein höher schmelzendes isoliren, während dies, wie wir uns davon überzeugt haben, bei dem künstlich hergestellten Gemisch aus Mannit und Dulcit der Fall war und allmählich Fractionen von 186° Schmelzpunkt erhalten wurden.

Ob diese Schwierigkeit der Trennung unseres Gemenges in seine Bestandtheile bei Gewinnung gröfserer Quantitäten sich besiegen lassen wird, oder ob Verhältnisse vorliegen, wie sie V. Meyer *) bei den Thiophensäuren gefunden hat, können wir jetzt nicht entscheiden. Vielleicht entspricht der von uns erhaltene Körper der durch Oxydation von α - und β - (früher β - und γ -) Methylthiophen erhaltenen gemengten Säure, welche sich nicht in ihre Bestandtheile trennen läfst.

Jedenfalls glauben wir aus unseren Beobachtungen den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs die Inversionsproducte der Raffinose beim Hydrogenisiren Mannit und Dulcit geben, und dies unterstützt das oben beschriebene Resultat, dafs aus Raffinose beim Invertiren Galactose und Lävulose entstehen, denn erstere liefert mit Natriumamalgam behandelt Dulcit **), letztere (sowie Dextrose) bei gleicher Behandlung Mannit ***).

*) Diese Annalen **236**, 200.

) G. Bouchardat, Thèse, Paris 1872, S. 12; Ann. chim. phys. [4] **27, 84; diese Annalen **169**, 338.

***) Linnemann, diese Annalen **123**, 136; Dewar, Zeitschr. f. Chem. 1870, S. 413; Krusemann, Over de betrekkingen tusschen Levulose en Manniet, Haarlem 1876, S. 33; Scheibler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 3010.

Darüber, ob neben Galactose und Lävulose noch eine dritte Glycose *) aus Raffinose entsteht, können wir einstweilen nichts mittheilen, jedenfalls gehören zu dieser Untersuchung mehrere Kilogramm Raffinose.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Genf.

(Eingelaufen den 27. Januar 1887.)

I. Ueber Tetrachlorphtalsäure;

von C. Graebe.

Als ich im Jahre 1869 **) die Tetrachlorphtalsäure beschrieb, welche ich gelegentlich einer Arbeit über Dichlornaphtochinon erhalten hatte, konnte ich dieselbe nicht eingehend untersuchen, da die Darstellung größerer Mengen kaum möglich war. Ich hatte sie damals durch Oxydation desjenigen Pentachlornaphtalins gewonnen, welches durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Dichlornaphtochinon entsteht.

Vor einigen Jahren tauchte nun Tetrachlorphtalsäure als Handelsproduct auf, was mich veranlafte, die Untersuchung dieser Säure theils selbst, theils durch einige meiner Schüler aufzunehmen. Ueber die erhaltenen Resultate hatte ich bisher

*) Rechnerische Versuche, aus der specifischen Drehung verschiedener Glycosen und Saccharosen, wie Arabinose, Dextrose, Maltose, Trehalose u. s. w. durch Combination mit der Drehung der invertirten Raffinose Aufklärung über die Natur der letzteren zu gewinnen, sind bis jetzt ohne Resultat geblieben.

**) Diese Annalen 119, 18.