

Ueber den aus Agar-Agar entstehenden Zucker,
über eine neue Säure aus der Arabinose nebst
dem Versuch einer Classification der gallertbildenden
Kohlehydrate nach den aus ihnen entstehenden
Zuckerarten;

von

R. W. Bauer.

Ueber die Gummiarten, Pflanzenschleime und Pektin-
substanzen sind schon vielfach Untersuchungen von botanischen und chemischen Gesichtspunkten aus angestellt, ohne dass jedoch der Beweis geliefert worden wäre, inwieweit die aus jenen Rohmaterialien dargestellten, besonders benannten Stoffe wirklich als chemisch wohl charakterisirte Individuen aufzufassen sind, inwieweit also im besonderen die verschiedenen Namen, welche die Literatur über jene Körper aufweist, jedesmal einen einheitlichen chemischen Begriff repräsentiren oder nicht.

Die bisher befolgte Methode der Reindarstellung jener Stoffe beschränkte sich der Natur der Sache nach darauf, dieselben aus dem pflanzlichen Substrat mittelst des indifferenten Wassers auszuziehen, ihnen durch Zusatz verdünnter Säuren den grössten Theil der anorganischen Aschenbestandtheile zu entziehen und dann mit Alkohol sie wiederholt aus ihren wässrigen Lösungen zu fällen.

Als ein Kriterium der Reinheit der auf diese Weise erhaltenen Körper hat man mit einigem Recht einen möglichst niedrigen Aschengehalt angesehen. — Andere Körper dieser Art entzog man dem Pflanzengewebe durch die Einwirkung verdünnter Säuren und Alkalien, neutralisirte die Lösung und fällte endlich wiederholt mit Alkohol.

Doch ist es bei Anwendung letzterer Methode fraglich, namentlich, wenn man der leichten Veränderlichkeit verwandter Körper, z. B. der Stärke sich erinnert, ob man nicht schon einen veränderten Körper, z. B. ein Spaltungs-

oder Hydratationsprodukt des ursprünglich in dem Substrate vorhanden gewesenem Körper durch dieses Verfahren erhält.

Es liegt auf der Hand, dass diese Art der Herstellung der Präparate allein keine Garantie bieten kann, dass jene Körper in der That reine chemische Verbindungen sind.

Man ist immerhin nicht sicher, ob man nicht ein Gemenge isomerer Kohlehydrate vor sich hat, die gleichzeitig im Rohprodukt vorhanden sein konnten und wegen ihres übereinstimmenden Verhaltens gegen die angewandten Lösungs- und Fällungsmittel auch gleichzeitig in das Endprodukt mit übergehen mussten.

Die Elementaranalyse kann natürlich keinen Aufschluss darüber geben, wieweit man die gewonnenen Präparate als homogen anzusehen habe.

Die nach derselben gefundene Zusammensetzung jener alkoholischen Niederschläge weist auf die Formeln $C_6H_{10}O_5$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder deren vielfache hin.

Eine Ausnahme davon machen die von Chodnew¹⁾ und Fremy²⁾ analysirten Pektinkörper, welche weniger Wasserstoff als ein Kohlehydrat enthalten.

Die Untersuchungen von Scheibler³⁾ und Reichardt⁴⁾ wiesen indess für einige dieser sogenannten Pektinkörper die empirische Zusammensetzung der Kohlehydrate nach. Hierdurch und besonders durch den gleichfalls gegebenen Nachweis der Umwandlungsfähigkeit dieser Stoffe in bestimmte Zuckerarten, sobald sie mit verdünnten Säuren gekocht wurden, wurde ihre Zugehörigkeit zu den Kohlehydraten unzweifelhaft gemacht.

Ich fand bei Wiederholung der Versuche Chodnew's und Fremy's folgende Resultate.

Pektin nach Fremy dargestellt. (Die Lassaigue'sche Probe gab keine Reaction auf Stickstoff.)

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 51, 355.

²⁾ Das. 67, 257.

³⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 6, 612.

⁴⁾ Das. 8, 808.

1) Aus Birnen:

0,1785 Grm. gaben 0,0070 Grm. Asche (3,9 %); von diesem Material lieferten 0,329 Grm. Pektin (abzuziehen 0,0128 Grm. für 3,9 % Asche):

0,462 Grm. CO₂ und 0,157 Grm. H₂O
oder 39,9 % C „ 5,52 % H.

Diese Verbrennung wurde mit Kupferoxyd ausgeführt.

2) Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd:

0,666 Grm. (davon abzuziehen 7,57 % Asche) Pektin aus Aepfeln lieferten:

0,656 Grm. CO₂ und 0,280 Grm. H₂O
35,5 % C „ 6,17 % H.

3) Pektin aus Aepfeln, welches durch wiederholtes Digeriren mit Säuren mit einem Aschegehalt von nur 0,6 % Asche erhalten worden war.

0,1595 Grm. minus 0,6 % Asche gaben
0,262 Grm. CO₂ und 0,099 Grm. H₂O
44,3 % C „ 8,0 % H.

4) Pektin aus Birnen:

0,183 Grm. minus 0,004 Grm. Asche gaben
0,288 Grm. CO₂ und 0,104 Grm. H₂O
43,88 % C „ 6,52 % H.

5) Pektin aus Aepfeln:

0,277 Grm. minus 0,002 Grm. Asche gaben
0,4275 Grm. CO₂ und 0,128 Grm. H₂O
42,4 % C „ 5,13 % H.

6) Pektin aus Aepfeln:

0,2405 Grm. minus 0,0050 Grm. Asche gaben
0,3555 Grm. CO₂ und 0,1215 Grm. H₂O
40,5 % C „ 5,62 % H.

7) Pektin aus Aepfeln:

1,0973 Grm. minus 0,0345 Grm. Asche (3,25 %) gaben
1,6385 Grm. CO₂ und 0,5345 Grm. H₂O
42,04 % C „ 5,59 % H.

8) Pektin aus Birnen:

0,2300 Grm. mit 0,0095 Grm. (4,13 %) Asche gaben
0,3524 Grm. CO₂ und 0,1220 Grm. H₂O
43,76 % C „ 6,15 % H.

Die mitgetheilten Elementaranalysen zeigen, dass man aus dem Zellinhalt der reifen Früchte mittelst des indiffe-

renten Wassers durch Alkohol fällbare Körper ausziehen kann, welche theils in ihrer empirischen Zusammensetzung von derjenigen der Kohlehydrate sich durch geringeren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt unterscheiden, theils mit derselben näher übereinstimmen.

Sie weisen bei den aschereichsten, also unreinsten Substanzen Resultate auf, welche den von Chodnew und Fremy gefundenen sehr nahe kommen.

Je mehr jedoch der Aschegehalt durch Behandeln mit Säuren vermindert wurde, desto mehr nähert sich in der Regel die Zusammensetzung der analysirten Körper derjenigen der Kohlehydrate.

Es hat sich daher mir die Ueberzeugung aufgedrängt, dass das „Pektin Fremy's und Chodnew's,“ das ist derjenige Theil des in Wasser löslichen Zellsaftes, welcher, nach Ausscheidung der Albuminate durch Tannin und der Kalksalze durch Oxalsäure, durch Alkohol fällbar ist, ein Gemenge isomerer Kohlehydrate, allerdings noch mit beträchtlichem Aschegehalt, darstellt.

Die Literatur dieser gallertbildenden Kohlehydrate weist viele besondere Namen für Körper auf, welche meist einander sehr ähnlich sind; und nur auf Grund geringfügiger physikalischer Eigenschaften, von einander abweichender Löslichkeitsverhältnisse, verschiedenen Verhaltens gegen färbende Agentien von einander geschieden werden konnten. Auffällig ist ihre leichte Veränderlichkeit, manche werden schon durch anhaltendes Kochen in wässriger Lösung in einen andern Körper übergeführt etc.

Die hervorragendste Eigenschaft, womit eine Trennung gemischter Körper zu ermöglichen ist, die Krystallisationsfähigkeit geht ihnen ab; auch die unlöslichen Verbindungen mit Metalloxyden zur Trennung zu verwerthen, ist noch nicht geglückt.

Immerhin lassen sich schon jetzt einige Gruppen jener gallertbildenden Kohlehydrate scheiden, welche in ihrem chemischen Verhalten näher studirt sind.

Da dieselben mit an sich nur wenig hervortretenden, zur Diagnose geeigneten chemischen Eigenschaften ausge-

stattet sind, suchte man ihre besser charakterisirten Umwandlungsprodukte als diagnostische Hilfsmittel zu verwerthen.

Einen gewissen Anhaltspunkt in dieser Beziehung bieten die Oxydationsprodukte, welche durch Behandeln mit Salpetersäure aus den Kohlehydraten entstehen. Gewisse Körper dieser Gruppe liefern hierbei Schleimsäure, bei andern geht die Reaction sofort bis zur Bildung von Oxalsäure und Kohlensäure.

Leider hat man es hierbei mit einer schwer zu regelnden und schon sehr tief greifenden Zersetzung des Molecüls der Kohlehydrate zu thun.

Die Schleimsäure und selbstverständlich auch die Oxalsäure sind sehr entfernt stehende Produkte, charakteristische Zwischenglieder zwischen ihnen und den Muttersubstanzen sind unbekannt, sodass die ganze Reaction nur als ein Mittel zur ungefähren Orientierung dienen kann.

Diejenigen Umwandlungsprodukte dagegen, welche man durch Kochen mit verdünnten Säuren aus jenen Kohlehydraten erhält, sind meist wohl charakterisirt. Als solche sind bis jetzt die Zuckerarten von der empirischen Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ beobachtet worden und ihr Auftreten gestattet gewisse Rückschlüsse auf die chemische Natur der vorhandenen Muttersubstanzen.

Auf Grund dieser Umwandlungsprodukte hat man Schlüsse auf das Vorhandensein von Kohlehydraten als Muttersubstanzen gemacht in Rohprodukten, in welchen das Vorhandensein dieser Körper den frühern Untersuchern verborgen geblieben war.

Dieser Gang der Untersuchung wurde z. B. in den phytochemischen Untersuchungen von Sachsse¹⁾ durch Martin und von Sandersleben eingeschlagen bei Erforschung der Bestandtheile des Kirsch- und Tragantgummi.

Ueber das Wesen und den Verlauf dieses Processes, den man gemeinhin mit dem Namen „Verzuckerungsprocess“ zu belegen pflegt, ist in der neuern Zeit eine Reihe von Abhandlungen erschienen, welche das Verhalten der Kohle-

¹⁾ Sachsse, Phytochem. Untersuchungen I, S. 69 u. 90.

hydrate der Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reisstärke gegen verdünnte Säuren zum Gegenstand der Untersuchung genommen haben, z. B. von Sachsse¹⁾, Allihn²⁾, Salomon³⁾ und Schulze.⁴⁾

Diese Substanzen eignen sich besonders deshalb zum Verfolg dieses Processes, weil sie sich in ziemlich reinem Zustande aus der Pflanze isoliren lassen, sodass man im Stande ist, den Verlauf der Verzuckerung auch quantitativ zu ermitteln.

Das Stärkekorn der Kartoffel, wie es von Allihn zu seinen Verzuckerungsversuchen angewandt wurde, enthält in der Trockensubstanz nach demselben

Reines Stärkemehl (Granulose)	98,6 pCt.
Asche	0,9 „
Unlöslicher Rückstand (Stärkecellulose)	0,3 „
	<hr/>
	99,8 „

Von diesen Bestandtheilen wird nur die Granulose als derjenige betrachtet, welcher der Verzuckerung durch die Säuren bei den angewandten Concentrationen unterliegt.

Sachsse ermittelte die günstigsten Bedingungen der Verzuckerung der Kartoffelstärke mittelst verdünnter Salzsäure, indem er aus der Menge der erhaltenen Dextrose auf die Menge der vorhandenen Stärkegranulose zurückschloss.

Er fand, dass 108 Gewichtstheile Dextrose immer nur 99 Gewichtstheilen Stärkegranulose entsprachen, oder dass 1 Molekül = 180 Gewichtstheile Dextrose nicht, wie man bisher angenommen hatte, aus 162 Gewichtstheilen, sondern aus 165 Gewichtstheilen Stärkegranulose sich bilde. Sachsse schloss hieraus, dass dem Stärkemolekül nicht die Formel $C_6H_{10}O_5 = 162$, sondern die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ zukomme.

¹⁾ Chem. Centralblatt 1877, S. 732, und Sachsse: Phytochem. Untersuch. I, S. 47.

²⁾ Dies. Journ. [2] 22, 50. (Zugleich Inauguraldissertation an der Universität Leipzig.)

³⁾ Das. [2] 25, 348; 26, 124; 28, 85.

⁴⁾ Das. [2] 28, 311.

Die Methode der Zuckerbestimmung (Sachsse bestimmte die Menge der Dextrose aus der Menge des reducirten Kupferoxyduls aus der Fehling'schen Lösung und zugleich aus der Menge des reducirten Quecksilbers aus seiner Jodkalium-Jodquecksilberlösung) war damals noch nicht auf ihre absolute Zuverlässigkeit geprüft worden.

Dies geschah von Soxhlet¹⁾, welcher die Bedingungen ermittelte, unter welchen dieselbe exacte Resultate liefert.

Dass man nach Sachsse'scher Vorschrift eine fast vollständige Verzuckerung der Granulose erreicht, wurde durch die Resultate, welche Allihn auf Grund seiner modificirten gravimetrischen Kupfermethode erreichte, bestätigt.

Allihn untersuchte ferner die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärkemehl bei höheren Temperaturen, indem er die Menge der entstandenen Dextrose aus dem nach seiner gewichtsanalytischen Methode gefundenen Reductionswerth gegen alkalische Kupferlösung berechnete. Er fand, dass die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure im Allgemeinen um so rascher und vollständiger vor sich geht, je länger die Einwirkungsdauer und je höher die Einwirkungstemperatur ist, und dass in den späteren Stadien der Process immer langsamer verläuft, so dass eine vollständige Verzuckerung, wenn überhaupt unter den gegebenen Verhältnissen möglich, erst nach einer unverhältnissmässig langen Einwirkungsdauer erreichbar ist. Die Ursache dieser Verzögerung glaubt Allihn in der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen verdünnte Säuren suchen zu müssen.

Salomon und Schulze untersuchten die Verwandlungen der Stärke unter dem Einfluss anorganischer und organischer Säuren, indem sie die durch die Reductionswerthe gegen Kupferoxyd für Dextrose gefundenen Werthe durch das optische Verhalten und das specifische Gewicht der erhaltenen Zuckerlösung controlirten.

Salomon zieht aus seinen Arbeiten den Schluss, dass

¹⁾ Dies. Journ. [2] 21, 254.

die Verzuckerung der Stärke auf einer gradweisen Umwandlung des Stärkemoleküls beruhe.

Die Formel der Stärke findet er in Uebereinstimmung mit Allihn zu $C_6H_{10}O_5$, da er für 100 Thle. Stärke immer nur 111,1 Thle. Dextrose der Gleichung $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$ entsprechend fand.

Was das Wesen des Processes anbetrifft, so geht hier nach das wahrscheinlich aus der Vereinigung mehrerer Gruppen $C_6H_{10}O_5$ bestehende Stärkemolekül durch Zerfall in die einfacheren Moleküle der löslichen Stärke und des noch einfacheren Dextrins über. Dieser Zerfall erfolgt ungemein schnell, so dass die zweite Phase des Processes, die Hydratisirung des entstandenen Dextrins, also die Dextrosebildung, fast gleichzeitig ihren Anfang nimmt. Die Bildung von Maltose als erstem Umwandlungsprodukt konnte nicht erwiesen werden.

Es ist auch noch nicht endgültig ausgemacht, ob verschiedene Dextrine im Verlauf des Processes auftreten.

Die Verzuckerung der Stärke durch organische Säuren verläuft genau in demselben Sinne, wie sie durch anorganische Säuren herbeigeführt wird.

Die organischen Säuren (Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure) wirken bedeutend schwächer, erzeugen aber keine anderen Produkte als lösliche Stärke, Dextrin und Dextrose. Weizenstärke und Reisstärke verhalten sich ganz analog.

Daher ist die Annahme wohl gerechtfertigt, dass auch bei den in den Gummiarten und Pflanzenschleimen enthaltenen Kohlehydraten der Umwandlungsprocess in die betreffenden Zuckerarten in analoger Weise, mit analogen Zwischenstufen vor sich geht, wenn auch dabei eine längere Einwirkung der hydratisirenden Agentien mit stärkeren Concentrationsgraden erforderlich sein sollte, worauf die bis jetzt im Laufe der folgenden Untersuchung gesammelten empirischen Thatsachen hinzuweisen scheinen.

Eine auf ihre Verzuckerungsprodukte noch nicht näher untersuchte Substanz, welche deshalb von mir einem Studium in dieser Richtung unterworfen wurde, bot die neuerdings

aus China massenhaft in den Handel kommende Pflanzen-gallerte Agar-Agar dar, welche aus Seealgen und Tangen bereitet wird.

Angeführt werden als Rohmaterialien Eucheuma spinosum, Sphaerococcus lichenoides, spinosus, tenax etc.

Man kann wohl annehmen, dass die in den lebenden Pflanzen enthaltenen gallertbildenden Kohlehydrate sich in diesem wässrigen Auszug in wesentlich unveränderter Form wiederfinden. Reichardt¹⁾ hält ein aus Agar-Agar erhaltenes Kohlehydrat, welches er der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ entsprechend zusammengesetzt fand, für identisch mit seinem Pararabin, welches er aus dem Zellgewebe der Möhre und Runkelrübe, nach Entfernung aller in Wasser und Alkohol löslicher Stoffe, durch Digestion mit verdünnter Salzsäure erhielt, ohne jedoch für diese Ansicht einen erschöpfenden Beweis zu führen.

Behufs der Verzuckerung wurde von mir das Rohprodukt Agar-Agar in Portionen von ca. 125 Grm. lufttrockner Waare in $1\frac{1}{2}$ Lit. Wasser, enthaltend 30 Grm. H_2SO_4 , in einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler 12 Stdn. lang der Temperatur eines kochenden Wasserbades ausgesetzt. Eine der Flüssigkeit nach dieser Kochdauer entnommene Probe schied nach dem Filtriren auf Zusatz von Alkohol in der Kälte noch beträchtliche Mengen amorpher Substanz aus.

Diese Thatsache spricht dafür, dass einerseits der höchste Grad der Verzuckerung bei den angewandten Verhältnissen noch nicht erreicht ist, dass andererseits, wie sich nach den bei der Stärkeverzuckerung gemachten analogen Erfahrungen annehmen lässt, der entstandene Zucker noch nicht der chemischen Einwirkung der verdünnten Säure unterlegen ist.

Die Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte liess ein Abbrechen der Verzuckerung nach dieser Kochdauer für praktisch erscheinen. Die etwas gebräunte Flüssigkeit wurde filtrirt und mit kohlensaurem Kalk (Schlemmkreide) neutra-

¹⁾ Arch. f. Pharm. 1876, Heft 7, S. 107; vergl. auch Ber. Berl. chem. Ges. 8, 808.

lisirt. Darauf wurde von dem gebildeten schwefelsauren Kalk abfiltrirt, und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft.

Dieser Syrup wurde mehrmals mit absolutem Alkohol in einem Kolben mit Rückflusskühler ausgekocht, wobei ein Theil unverzuckerter Masse ungelöst zurückblieb.

Die alkoholische Zuckerlösung schied noch, nachdem sie filtrirt war, während des Erkaltens amorphe Massen (dextrinähnliche Körper?) aus, welche in heissem Alkohol gelöst waren.

Nachdem auch diese Verunreinigungen durch Decantiren und Filtriren entfernt waren, schieden sich beim Stehen unter dem Exsiccator neben Schwefelsäure nach kurzer Zeit harte Sphärökrystalle anscheinend homogener Natur aus. Dieselben wurden abwechselnd aus Aethyl- und Methylalkohol umkrystallisirt und dadurch zuletzt ungefärbt erhalten.

Da nach Reichardt Agar-Agar Pararabin enthalten sollte, so konnte dieser Zucker mit der Arabinose identisch sein.

Während gefunden wurde für $[\alpha]_D$
bei Arabinose aus arabischem Gummi + 99,4° }
" " " Kirschgummi + 99,8° } Martin
" " " Traganthgummi + 98,6° } v. Sanders-
leben,

wurde für den aus Agar-Agar gewonnenen Zucker unter Anwendung desselben Wildt'schen Polaristrobometers, mit welchem auch die Bestimmung obiger Molecularrotationswerthe für die Arabinose ausgeführt worden war, gefunden

$$\text{für } [\alpha]_D = + 79,9^{\circ}$$

nach der Formel¹⁾

$$[\alpha]_D = \frac{D(p+q)}{p \cdot d \cdot l},$$

worin für

$$\begin{aligned} p &= 1,8766 \text{ Grm.} \\ p + q &= 15,7467 \text{ " } \\ d \text{ bei } 4,5^{\circ} &= \frac{15,7467}{14,9907} \text{ " } \end{aligned}$$

¹⁾ Vergl. Soxhlet, dies. Journ. [2] 21, 252 f.

$$D = + 10,0^{\circ}$$

$$l = 100 \text{ Mm.}$$

$$P = \frac{1,8766 \cdot 100}{15,7467} = 11,92 \text{ Gewichtsprocente.}$$

Dieser Werth weicht nur unwesentlich von dem ab, welcher von mir für Lactose, die Soxhlet¹⁾ aus Milchzucker dargestellt hat, gefunden wurde aus folgenden Beobachtungen:

$$p = 1,8330 \text{ Grm.}$$

$$p + q = 15,7415 \quad ,,$$

$$d \text{ bei } 4,5^{\circ} = \frac{15,7415}{14,9370} = 1,0423$$

$$P = \frac{1,8330 \cdot 100}{15,7415} = 11,65 \text{ Gewichtsprocente}$$

$$D = + 9,90^{\circ}$$

$$[\alpha]_D = + 80,6^{\circ} \text{ für } 4,5^{\circ} \text{ in } 11,65 \% \text{ Lösung.}$$

Auch das Reductionsvermögen des aus Agar-Agar erhaltenen Zuckers wurde in befriedigender Uebereinstimmung mit demjenigen der aus Milchzucker erhaltenen Lactose gefunden, nämlich ich fand:

50 Ccm. Fehling'scher Lösung²⁾ wurden reducirt durch 0,2597 Grm. des aus Agar-Agar erhaltenen Zuckers in 1 proc. Lösung.

Nach Soxhlet³⁾ werden 50 Ccm. Fehling'scher Lösung durch 0,2555 Grm. Lactose aus Milchzucker in 1 % Lösung reducirt.

Ferner werden nach Soxhlet⁴⁾ 40 Ccm. Sachsse'scher Quecksilberlösung durch 0,1768 Grm. Lactose aus Milchzucker in 1 proc. Lösung reducirt.

Bei meinem Versuche wurden 40 Ccm. Sachsse'scher Quecksilberlösung durch 0,1743 Grm. des aus Agar-Agar erhaltenen Zuckers in 1 % Lösung reducirt. Meine Be-

¹⁾ A. a. O. S. 267 ff.

²⁾ Diese Lösung wurde bereitet nach Soxhlet, a. a. O. S. 228 ff.

³⁾ A. a. O. S. 271.

⁴⁾ A. a. O. S. 313.

stimmungen wurden genau nach der Vorschrift von Soxhlet ausgeführt.

Eine Elementaranalyse des bei 100° ohne Gewichtsverlust getrockneten Zuckers aus Agar-Agar lieferte folgendes Resultat:

Angewandt: 0,5098 Grm.

Gefunden: 0,3105 Grm. H_2O , 0,7413 Grm. CO_2 oder
 39,66 % C; ber. 40,00 %
 6,73 „ H; „ 6,67 „

der Formel $C_6H_{12}O_6$ entsprechend.

Einen weiteren Beweis für die Identität der Lactose aus Milchzucker mit dem Zucker aus Agar-Agar ergab die Thatsache, dass beide Zuckerarten die gleichen Oxydationsprodukte liefern.

Barth und Hlasiwetz¹⁾ stellten aus Milchzucker durch Behandeln mit Brom und Silberoxyd ein Oxydationsprodukt, eine Säure, Lactonsäure genannt, dar, deren Cadmiumsalz besonders charakteristisch ist.

Die freie Säure ist der Formel $C_6H_{10}O_6$ entsprechend zusammengesetzt. Das Cadmiumsalz entspricht der Formel $C_6H_5CdO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ und besitzt die Eigenschaft, aus den heiss gesättigten Lösungen beim Erkalten sofort auszukrySTALLISIREN.

Kiliani²⁾ benutzte dieses Produkt zur Identificirung einer aus arabischem Gummi dargestellten Zuckerart mit der aus Milchzucker erhaltenen Lactose.

Er erhielt ein Cadmiumsalz von dem Oxydationsprodukt des fraglichen Zuckers, welches sich auszeichnete durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, indem es aus heissen Lösungen beim Erkalten sich in Gestalt harter, weisser Krystallkrusten ausschied.

Eine Cadmiumbestimmung in demselben gab 21,59 % Cd, ber. 21,53 % Cd.

Dasselbe war demnach für das lactonsaure Cadmium von Barth und Hlasiwetz zu halten.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 122, 96 f.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 13, 2304 u. 2307.

Da Kiliani den aus arabischem Gummi gewonnenen Zucker für identisch mit der Arabinose Scheibler's hielt, schloss er aus dem Auftreten des gleichen Oxydationsproduktes auf die Identität von Arabinose mit Lactose.

Dagegen wies Claesson¹⁾ darauf hin, dass ein und dieselbe Zuckerart (Lactose) sich sowohl aus Gummi, als aus Milchzucker darstellen lässt, dass aber andere Gummiarten eine andere Zuckerart (Arabinose) liefern, dass mithin die Verschiedenheit von Lactose Kiliani's und der Arabinose Scheibler's anzunehmen ist.

Besonders diejenigen Gummiarten gaben Claesson eine reichliche Ausbeute an Arabinose, welche durch Oxydation mit Salpetersäure wenig oder keine Schleimsäure gaben.

Hiernach wäre also ein Kohlehydrat, welches bei der Verzuckerung Lactose liefert, als dasjenige anzusehen, welches bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure liefert.²⁾

Als die aus Agar-Agar von mir dargestellte Zuckerart nun auf analoge Weise mit Brom und Silberoxyd behandelt wurde, wie die Lactose aus Milchzucker von Kiliani, erhielt ich ein Cadmiumsalz, welches dieselbe charakteristische Eigenschaft der Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser zeigte. Dasselbe krystallisirte aus der sich abkühlenden Lösung sofort aus.

Eine Cadmiumbestimmung in demselben ergab:

I. Angewandt: 0,2735 Grm. lactonsaures Cadmium; gefunden: 0,1075 Grm. CdSO_4 oder 21,11 % Cd.

II. Angewandt: 0,2690 Grm. lactonsaures Cadmium; gefunden: 0,1090 Grm. CdSO_4 oder 21,80 % Cd; berechnet: 21,53 % Cd.

Als dagegen die Arabinose Martin's aus Kirschgummi von mir einer analogen Behandlung mit Brom und Silberoxyd unterworfen wurde, entstand als Oxydationsprodukt eine andere, der Lactonsäure wahrscheinlich isomere neue Säure, welche mit dem Namen

Arabonsäure

bezeichnet werden soll.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 14, 1270.

²⁾ Vergl. hierzu Kiliani, das. 15, 34.

Das Cadmiumsalz dieser Säure, welches zuerst dargestellt wurde, ist in kaltem, wie heissem Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich erst bei allmählicher Ueberschichtung seiner Lösung mit Alkohol an der Diffusionszone in langen, dünnen, harten, seideglänzenden Nadeln, anscheinend rhombischen Prismen, schön krystallisirt aus.

Dieses Cadmiumsalz wurde zur Darstellung der freien Arabonsäure verwendet.

Zu diesem Zwecke wurde in die verdünnte wässrige Lösung des Salzes zur Fällung des Cadmiums Schwefelwasserstoff eingeleitet, und das Filtrat auf dem Wasserbade bei gelinder Temperatur bis zum Syrup concentrirt.

Dieser Syrup erstarrte unter dem Exsiccator im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure stehend nach mehreren Wochen zu einer ziemlich harten, krystallinischen Masse, welche sich unter dem Polarisationsmikroskop als aus deutlich doppeltbrechenden Krystallnadelchen zusammengesetzt erwies.

Bei 100° ohne wesentlichen Gewichtsverlust getrocknet, ergab das Präparat bei der Elementaranalyse folgendes Resultat.

I. Angewandt: 0,3530 Grm.;

gefunden: 0,5178 Grm. CO_2 und 0,1905 Grm. H_2O oder
40,06 % C und 5,99 % H.

II. Angewandt: 0,3877 Grm.;

gefunden: 0,5710 Grm. CO_2 und 0,2055 Grm. H_2O oder
40,15 % C und 5,89 % H;

berechnet: 40,45 „ „ „ 5,61 „ „

der Formel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6$ entsprechend.

Es wurde ferner beobachtet, dass sich die Säure auch mit basisch kohlensaurem Kupfer und Ammoniak zu gut krystallisirenden Salzen vereinigt.

Also auch die Thatsache, dass hier zwei verschiedene Oxydationsprodukte erhalten wurden, berechtigt zu dem Schluss, dass der Zucker aus Milchzucker, sowie aus gewissen Sorten arabischem Gummi und aus Agar-Agar: die Lactose, und der Zucker aus anderen Sorten des arabischen Gummi, aus Kirsch- und Traganthgummi: die Arabinose zwei verschiedene chemische Individuen sind.

Wie man nun aus dem Auftreten von Arabinose beim Kochen gewisser Gummiarten mit verdünnten Säuren einen Rückschluss auf das Vorhandensein von Arabin¹⁾ in der Rohsubstanz macht, so erscheint es gerechtfertigt, aus dem Auftreten von Lactose beim Kochen von Agar-Agar mit verdünnten Säuren auf das Vorhandensein einer Muttersubstanz in der Rohsubstanz des Agar-Agar zu schliessen, welche zur Lactose in ähnlicher Beziehung steht, wie Arabin zur Arabinose, Inulin und Levulin zur Levulose, Stärke und Dextrine zur Dextrose.

Eine solche Muttersubstanz der Lactose hat A. Muntz²⁾ aus den Körnern der Leguminosen, speciell aus der Luzerne dargestellt und *la galactine* genannt. Das Galaktin kommt nach Muntz bis zu 42 pCt. in der testa der Luzerne vor, findet sich aber weit verbreitet in den Leguminosenkörnern, in grösserer Menge in denen, welche keine nachweisbare Menge Stärke enthalten. Es wird von den Thieren verdaut, jedoch konnte man es durch Behandlung mit Mundspeichel und Pankreassaft noch nicht in einen Zucker überführen.

Das Isolirungsverfahren des Galaktins Muntz's beschränkte sich der Natur der Sache nach auf Entfernen der Kalkverbindungen mittelst Oxalsäure und der Eiweisstoffe mittelst Bleiessig aus dem wässrigen Extract der pulverisirten Luzernekörner und auf wiederholte Fällung mit Alkohol.

Er erhielt ein Produkt, welches der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ entsprechend zusammengesetzt ist, mit den physikalischen Eigenschaften des arabischen Gummi. Dasselbe war rechtsdrehend, das Molekularrotationsvermögen wurde nach der Berthelot'schen Formel zu $+84,6^\circ$ berechnet.

Durch Oxydation mit Salpetersäure entstand viel Schleimsäure.

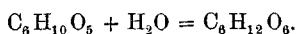
Mit verdünnten Säuren gekocht, lieferte das Galaktin nach andauernder Einwirkung (*lentement*) Lactose von dem

¹⁾ Vergl. die Definition von Arabin in Sachsse: *Chemie und Physiologie d. Kohlehydrate etc.* S. 170; dagegen O. Sullivan: *Chem. Centralbl.* 1884, S. 364.

²⁾ *Compt. rend.* 94, 453.

Schmelzpunkt 161° und dem molekularen Rotationsvermögen $+80,8^{\circ}$, welche Werthe von ihm ebenfalls für Lactosepräparate aus Milchzucker gefunden wurden.

Dieses Galaktin Muntz's als ein chemisches Individuum anzusehen (de la regarder comme une espèce chimique définie) und nicht etwa als ein Gemenge isomerer Kohlehydrate, erscheint mir solange noch nicht ganz gerechtfertigt, als bis mit demselben analog wie mit der Stärke eine mit den gewichtsanalytischen und optischen Methoden kontrollirte Verzuckerung durchgeführt sein wird im Sinne der Gleichung



Eine „Isolirung“ dieses Galaktins Muntz's aus Agar-Agar durch Extraction mittelst des indifferenten Wassers wurde von mir mit folgendem Erfolg versucht. In kaltem Wasser quoll die Rohsubstanz des Agar-Agar nur etwas auf, in heissem Wasser zeigte sie eine enorme Quellungsfähigkeit, so dass erst nach Zusatz eines grossen Ueberschusses von Wasser und, indem durch Anwendung eines Warmwassertrichters die Temperatur der Lösung auf der Siedehitze erhalten wurde, eine geringe Quantität Filtrat erhalten werden konnte, welches, kalt geworden, sofort wieder zu einer ziemlich festen Gallerte gerann, somit dasselbe physikalische Verhalten zeigte, wie die unfiltrirte Rohsubstanz.

Als das Filtrat in Alkohol tropfen gelassen wurde, wurde aus der verdünnten Lösung eine farblose, durchscheinende Gallerte gefällt, die mit absolutem Alkohol und Aether behufs Wasserentziehung behandelt, kompakter wurde und sich auf dem Leinwandfilter zu einer amorphen weissen Masse von der Consistenz gepresster Holzfaser zusammendrücken liess.

Ein Versuch, das molekulare Rotationsvermögen zu bestimmen, scheiterte daran, dass die Substanz zwar in heissem Wasser gelöst bei einiger Verdünnung gut filtrirte, beim Erkalten aber gelatinirte und für das Polarisationsinstrument opak wurde.

Wahrscheinlich haben wir also in Agar-Agar eine andere physikalische Modification galaktinartiger Materie, als das Galaktin Muntz's es ist.

Mit Alkalien in ein- bis einhalbprocentigen Lösungen gekocht, ergab mir Agar-Agar etwas mehr Ausbeute an abfiltrirbarer Substanz.

Das Filtrat wurde, während es noch warm war, in Alkohol tropfen gelassen, und aus demselben die Substanz in Gestalt amorpher weisser Flocken gefällt. Kalt geworden, wurde sie behufs Entaschung mit verdünnter Essigsäure digerirt. Sie zeigte noch dieselbe enorme Quellungsfähigkeit in Wasser.

Die Elementaranalyse dieses Productes ergab folgendes Resultat:

Angewandt: 0,3024 Grm., bei 105° getrocknet, mit 0,0193 Grm. Asche; gefunden: 0,4980 Grm. CO₂ und 0,1880 Grm. H₂O; am meisten der Zusammensetzung nach der Formel C₆H₁₀O₅ entsprechend, wofür

berechnet:	44,44 % C	6,17 % H
gefunden:	44,76 „ „	6,91 „ „

Als Agar-Agar mit verdünnten Säuren in der Wärme behandelt wurde, löste er sich nach kurzer Zeit auf; die Lösung wurde beweglich, dünnflüssig, verlor somit die charakteristischen physikalischen Eigenschaften der ursprünglichen Substanz, so dass dieser Weg zur Extraction des Galaktins aus Agar-Agar aussichtslos erschien.

Die Extraction mit Wasser und Alkali hatte noch nicht genügende Massen galaktinhaltiger Materie ergeben, so dass vorderhand von der Isolirung des Galaktins aus Agar-Agar und einer quantitativ verfolgten Verzuckerung desselben abgesehen wurde.

Eine Elementaranalyse der durch kochendes Wasser aus Agar-Agar ausgezogenen Substanz wurde noch ausgeführt und ergab:

Angewandt: 0,2068 Grm.;

gefunden: 0,3196 Grm. CO₂, 0,1145 Grm. H₂O und 0,0151 Grm. Asche oder 44,54 % C und 6,50 % H,

der Formel C₆H₁₀O₅ entsprechend, wofür berechnet:

44,44 % C	6,17 % H
-----------	----------

somit dieselbe empirische Zusammensetzung wie das Galaktin Muntz's.

Als direktes Resultat meiner Untersuchung ergibt sich also bis jetzt:

I. ein weiterer Beweis auf chemischer Grundlage, dass Arabinose und Lactose nicht identisch sind, weil beim Behandeln mit Brom und Silberoxyd

Arabinose liefert als Oxydationsprodukt Arabonsäure

Lactose als analoges Produkt Lactonsäure.

II. Agar-Agar enthält ein dem Galaktin Muntz's chemisch sehr nahe verwandtes bis jetzt noch nicht isolirtes Kohlehydrat, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren in Lactose übergeht.

Da bis jetzt noch keine nach chemischen Gesichtspunkten geordnete Classification der gallertbildenden Kohlehydrate der Pflanzen aufgestellt worden ist, erscheint es nunmehr als kein unfruchtbares Unternehmen, eine solche vorzunehmen auf Grund der verschiedenen Zuckerarten, welche durch Kochen mit verdünnten Säuren daraus entstehen.

Von den meisten Gummiarten und Pflanzenschleimen ist zwar schon durch die ersten chemischen Untersuchungen über dieselben die Thatsache bekannt geworden, dass sie durch Kochen mit verdünnten Säuren eine süß schmeckende, Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirende Substanz, einen „Zucker“ lieferten. Derselbe ist jedoch meist nicht näher untersucht worden; man hat ihn oft auf Grund oberflächlicher Merkmale als Traubenzucker angesprochen. Die Bedingungen einer möglichst vollständigen Verzuckerung sind allerdings für die in den Pflanzenschleimen und Gummiarten enthaltenen Kohlehydrate noch nicht empirisch festgestellt wegen der Schwierigkeit, dieselben in chemisch reinem Zustande aus dem Rohmaterial darzustellen.

Eine Arbeit, welche den Verzuckerungsprocess der Cellulose (aus Baumwolle) durch Schwefelsäure auch in Bezug auf die Stadien der Entstehung der Umwandlungsprodukte untersucht, ist neuerdings von Flechsig¹⁾ geliefert worden.

Von solchen Kohlehydraten, von denen die daraus entstehenden Zuckerarten noch nicht genau untersucht waren,

¹⁾ Zeitschr. physiolog. Chem. 7, Heft 6.

unterwarf ich das Lichenin, den Flohsamenschleim und den Leinsamenschleim einer diesbezüglichen Untersuchung.

Diese Stoffe wurden in Portionen zu 50 Grm. einer in Bezug auf die quantitativen Verhältnisse analogen Verzuckerung unterworfen, wie sie mit Agar-Agar angestellt ist.

Dabei wurden jedoch die entstehenden Nebenprodukte völlig unberücksichtigt gelassen, sodass ein Entscheid über die von Kirchner und Tollens¹⁾ angeregte Frage der Spaltung des Schleimes in Cellulose, Gummi und „Zucker“ nicht geliefert wurde, sondern es wurde von mir nur die Natur der dabei entstehenden Zuckerarten zu ermitteln gesucht.

Die Methode der Reindarstellung beruht auf der Annahme, dass alle Nebenprodukte in absolutem Alkohol unlöslich sind.

Wäre Lactose oder Arabinose unter den Verzuckerungsprodukten aufgetreten, so würde dieselbe bald aus den erhaltenen concentrirten Syrupen auskrystallisirt sein. Diese Syrupe blieben aber bis jetzt (4 Monate) noch unkrystallinisch. Die Zucker schmeckten intensiv süß, drehten stark nach rechts, reducirten Fehling'sche Lösung annähernd nach dem aus dem specifischen Gewichte berechneten Dextrosegehalt.

Jedoch konnte das optische Drehungsvermögen, welches sie der Rechnung nach als Lösungen reiner Dextrose besitzen mussten, noch nicht im Einklang mit dem aus dem specifischen Gewicht und dem Reduktionsvermögen berechneten Molecularrotationswerth erfunden werden.

Für $[\alpha]$ D wurden theils zu hohe, theils zu niedrige Werthe gefunden; ein Verhalten, welches sich durch die Annahme von die Dextroselösung noch verunreinigenden optisch activen Substanzen erklären lässt.

Zwei quantitative Verzuckerungsversuche mögen hier noch Platz finden.

I. 3,1755 Grm. Lichenin (dargestellt nach Ann. Chem. Pharm. 55, 164) + 20 Ccm. HCl + 200 Ccm. H₂O 2¹/₂ Stun-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 205; dazu: Sachsse, Chemie und Physiolog. der Kohlehydr. S. 165 f.

den der Temperatur eines siedenden Wasserbades ausgesetzt ergaben 0,005 Grm. unverzuckerbaren Rückstand (Cellulose?). Die Zuckerlösung wurde auf 500 Ccm. aufgefüllt.

1. Von der Fehling'schen Lösung gebrauchten
40 Ccm. 39,8 Ccm. Zuckerlösung.

Unter Annahme des Titers für Dextrose berechnet sich

$$\frac{39,8}{0,2375} = \frac{500}{x} \quad x = 2,9824 \text{ Grm. Dextrose} =$$

$$2,6842 \text{ „ } C_6H_{10}O_5 \text{ oder}$$

$$84,5 \% \text{ Verzuckerung des Rohmaterials.}$$

2. Von der Sachsse'schen Quecksilberlösung:

$$40 \text{ Ccm. } 21,0 \text{ Ccm. Zuckerlösung.}$$

$$\frac{21,0}{0,1236} = \frac{500}{x} \quad x = 2,943 \text{ Grm. Dextrose} =$$

$$2,6487 \text{ Grm. } C_6H_{10}O_5 =$$

$$83,4 \% \text{ Verzuckerung.}$$

II. Flohsamenschleim (dargestellt nach Kirchner und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 175, 205).

Aschebestimmung. 1,0955 Grm. gaben 0,088 Grm. Asche = 8,08 %.

3,7930 Grm. wie vorher verzuckert zu 500 Ccm. Lösung. Dieselbe enthielt 0,113 Grm. unverzuckerten Rückstand (beigemengte Cellulose?) = 3,0 %.

1. Gegen Fehling'sche Lösung:

$$40 \text{ Ccm. } 33,6 \text{ Ccm. Zuckerlösung.}$$

$$\frac{33,6}{0,2375} = \frac{500}{x} \quad x = 3,5273 \text{ Grm. Dextrose} =$$

$$3,1746 \text{ Grm. } C_6H_{10}O_5 =$$

$$83,7 \% \text{ Verzuckerung des Rohmaterials.}$$

2. Gegen Quecksilberlösung:

$$40 \text{ Ccm. } 18,0 \text{ Ccm. Zuckerlösung.}$$

$$\frac{18,0}{0,1236} = \frac{500}{x} \quad x = 3,4333 \text{ Grm. Dextrose} =$$

$$3,0900 \text{ Grm. } C_6H_{10}O_5 =$$

$$81,5 \% \text{ Verzuckerung.}$$

Ferner macht die nahe histologisch-genetische Beziehung der drei untersuchten Schleime zu Stärke und Cellulose auch die Entstehung von Dextrose als Hydratationsprodukt wahrscheinlich.

Nach Frank¹⁾, welcher die Entwicklungsgeschichte für Flohsamen- und Leinsamenschleim untersuchte, liefert Stärke das Material, durch dessen Auflösung die Bildung der Schleimschicht vom Innern der Zelle her als Auflagerung von innen an die äussere Cellulosemembran vor sich geht. Das Arabinose liefernde Kohlehydrat, das Arabin, welches in verschiedenen Modificationen der Zellhaut eingelagert im Parenchym der Runkelrübe vorkommt, ferner als löslicher Bestandtheil des arabischen Gummi, des Kirsch- und Traganthgummi aufgefunden worden ist, tritt in den drei letztgenannten Fällen wahrscheinlich als Desorganisationsprodukt der Cellulose auf und scheint in physiologischer Beziehung das am weitesten degenerirte Cellulosemolekül zu repräsentiren.

Ob nicht auch das Bassorin zur Dextrose liefernden Gruppe zu reihen ist, das müssen noch weitere Untersuchungen darlegen.

Es folgt nun die Classification der gallertbildenden Kohlehydrate der Pflanzen nach den daraus entstehenden Zuckerarten.

I. Dextrose liefern

Stärke (speciell nachgewiesen für Kartoffel-, Weizen- und Reisstärke)

Lichenin

Cellulose und (die physikalischen Modificationen derselben?) speciell nachgewiesen für Leinsamenschleim und Flohsamenschleim.

II. Levulose liefern

Inulin

Levulin.

III. Lactose liefern

Galaktin:

a) in den Leguminosenfrüchten, speciell der testa der Luzerne

b) in Agar-Agar (= Intercellularsubstanz der Fucoiden?)

¹⁾ Jahrbuch für wissenschaftl. Botanik 5, 1.

- c) in arabischem Gummi (gewisse viel Schleimsäure liefernde Sorten).

IV. Arabinose liefern

Arabin:

- a) in arabischem Gummi,
- b) in Kirschgummi,
- c) im Traganthgummi,
- d) im Zellgewebe des Runkelrüben- und Möhrenparechyms in den Modifikationen von Pektinstoffen.

(Bis jetzt ist nur Fremy's Metapektinsäure von Scheibler (Ber. Berl. Chem. Ges. 6, 612) als Arabin erkannt worden. Inwieweit das Pektin des Zellsaftes zur Dextrin-, Levulin-, Arabin- und Galaktingruppe zu reihen ist, wird noch weiter zu untersuchen sein. Erst die Darstellung grösserer Mengen von Zellsaftpektin und die Untersuchung der Verzuckerungsprodukte desselben wird Aufschluss über seine eventuelle Identität mit schon bekannten Kohlehydraten ergeben.)

Eine weitere der Beantwortung harrende Frage ist, wie weit diese vier Zuckerarten auch im Laufe der Lebensprocesse in der Pflanze eine Rolle etwa als Transportmittel der Kohlehydrate spielen. Fast überall sind in dem pflanzlichen Gewebe Substanzen, welche Kupferoxyd in alkalischer Lösung reduciren, aufgefunden worden, welche meist für Dextrose oder Invertzucker angesprochen worden sind, deren Isolirung und Bestimmung noch aussteht.

Bei der Identificirung unbekannter Zuckerarten mit schon bekannten wird es sich weiterhin empfehlen, ausser der Bestimmung ihres specifischen Drehungsvermögens, auch noch als diagnostisches Hilfsmittel die Salze derjenigen Säuren in Betracht zu ziehen, welche aus denselben durch Oxydation mit Brom und Silberoxyd entstehen, wie es von Kiliani zuerst unternommen worden ist.

Leipzig, Agriculturchem. Laboratorium, August 1884.