

**619. O. Loew: Ein neuer Beweis für die Zuckernatur der Formose.**

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter denjenigen Substanzen, welche sich bereits durch Kochen ihrer wässerigen Lösung langsam zersetzen, giebt es keine, welche hierbei Furfurol liefern — ausgenommen die Zuckerarten. Förster hat zuerst die Leichtigkeit der Furfurolbildung beim Kochen von Zuckerlösungen nachgewiesen, er hat ferner gezeigt, dass bei Gegenwart von Säuren die Furfurolmenge sich steigert und hat den Furfurolgehalt gegohrner Getränke auf einfache Weise erklärt<sup>1)</sup>. Er hat ferner im salzsauren Anilin ein vorzügliches Reagens auf Furfurol kennen gelehrt und er fand auch, dass angesäuerte Zuckerlösungen schon bei 70° Furfurolbildung erkennen lassen.

Die Fähigkeit, Furfurol zu geben, besitzt nun die Formose in höherem Grade als irgend eine andere bekannte Zuckerart. 10 g Formose wurden in 1 L Wasser gelöst, die Lösung längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, dann die schwach sauer gewordene Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses bei gewöhnlicher Temperatur auf ein kleines Volum verdunsten lassen, mit Alkohol und Anilin und darauf mit wenig Salzsäure versetzt — es trat die für Furfurol spezifische Nuance der Rothfärbung in intensivem Grade auf. Weit grössere Mengen von Furfurol lassen sich jedoch erhalten, wenn man eine 4—8 procentige Lösung der Formose mit einem Procent Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade digerirt oder der Destillation unterwirft. Der hierbei auftretende Furfurolgeruch ist äusserst intensiv, weit stärker als bei den anderen Zuckerarten.

Nun steht aber Furfurol ( $C_5H_4O_2$ ) mit Lävulinsäure ( $C_5H_8O_6$ ) in einem nahen Zusammenhang, wie schon die Pyrrolbildung aus Lävulinsäure erkennen lässt<sup>2)</sup>, und es ist daher die Folgerung nahe liegend, dass hier das Furfurol die Lävulinsäure vertritt.

Wenn Tollens die Lävulinsäurebildung als Characteristicum für Zuckerarten aufstellt, so kann ich dasselbe für die Furfurolbildung beanspruchen! Die Formose kann gar nicht anders als ein wahrer Zucker aufgefasst werden, wenn sie auch mit Dextrose in keinem näheren Zusammenhange steht. Jeder, der sich vorurtheilsfrei mit diesem Körper beschäftigt, wird zu demselben Schlusse kommen. Unter allen bis jetzt bekannten Zuckern ist dieser der am leichtesten veränderliche; schon Trocknen bei 100° verwandelt ihn langsam unter Wasserabspaltung und Bräunung in ein bitter schmeckendes Product.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 323.

<sup>2)</sup> Knorr, Diese Berichte XIX, 46.

Auch Alkalien und alkalische Erden wirken aussergewöhnlich rasch verändernd darauf ein und es ist nicht zu verwundern, wenn Butlerow sowohl als Tollens aus Formaldehyd Zersetzungsproducte derselben erhielten. Tollens fand für sein gereinigtes Product die richtige Formel  $C_6H_{10}O_3$  <sup>1)</sup>. Der bittere Geschmack dieses Productes und diese Formel haben aber in Tollens nicht den so naheliegenden Gedanken erweckt, dass hier ein Saccharin, das Lacton einer Saccharinsäure vorliege, dessen Vorläufer ein wahrer Zucker sein müsse.

Ueber den Begriff Zucker wird man überhaupt so lange streiten, als man diesen Begriff nicht weiter fasst und mehrere Klassen von Zucker aufstellt. Die zwei Hauptklassen, die man bis jetzt annahm, nämlich die einfachen Zuckerarten und die Doppeläther derselben, müssen mehrere Unterabtheilungen erhalten. Da letztere sich nicht alle gleich gegen Phenylhydrazin verhalten, so kann man das Gegentheil auch nicht von den ersteren verlangen. Es ist ja leicht möglich, dass die zwei Wasserstoffatome, welche bei der Bildung der Phenylhydrazinverbindung der Dextrose einen Theil des Phenylhydrazins in Anilin und Ammoniak verwandeln (E. Fischer), von labileren Zuckercomplexen in Anspruch genommen werden können, wobei eine  $CHOH$ -Gruppe in  $CH_2$  und Wasser verwandelt wird.

Sicherlich ist eine sehr grosse Anzahl von Zuckern ( $C_6H_{12}O_6$ ) mit normaler Kette möglich. Man denke an die sogenannte physikalische Isomerie zwischen Gährungsmilchsäure und Fleischmilchsäure, zwischen Links- und Rechts-Weinsäure, an die Isomerie zwischen Fumar- und Maleinsäure. Nach den genialen Ausführungen von Wislicenus erscheinen diese Isomerien leicht erklärlich. Diese sind chemischer Art und werden durch die abgeänderte Stellung derselben Gruppen an demselben Kohlenstoffatom bedingt, indem je nach dieser Stellung die Bindungen am benachbarten Kohlenstoff-Atom labilere oder stabilere werden. Während die 4 Valenzen am einzelnen Kohlenstoffatom an und für sich gleichwerthig sind, ist es für die gegenseitige Beeinflussung der an benachbarten Kohlenstoffatomen befindlichen Gruppen durchaus nicht gleich, welche Valenz dieser Kohlenstoffatome mit einer gewissen Gruppe verbunden ist.

Es lässt sich voraussehen, dass von den Zuckern  $C_6H_{12}O_6$  mit normaler Kette zum mindesten 30 Isomere existiren müssen <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Ich habe die früheren Versuche von Tollens nachgemacht und kann diese Formel als richtig bestätigen; jener Körper ist freilich kein Kohlehydrat mehr — das ist ebenfalls richtig!

<sup>2)</sup> Ich habe nur die eclatanteren Fälle berücksichtigt; jedenfalls existiren noch mehr. Manche von diesen Zuckern werden von einander vielleicht nur durch das Verhalten zum polarisirten Licht unterscheidbar sein.

Ausser den gut charakterisirten Zuckerarten von der Formel  $C_6H_{12}O_6$ : Dextrose, Lävulose, Galactose, Sorbin und Eucalyn sind bereits als weitere Zuckerarten zu berücksichtigen: der optisch inactive Zucker, der als Spaltungsproduct aus dem Sinistrin neben Lävulose erhalten wird, ferner der aus dem Holzgummi (der Birke, Buche etc.) durch Säuren gebildete Zucker, die beiden Zucker, welche Emil Fischer kürzlich aus Bibromakrolein erhielt, ferner die Formose und Pseudoformose. Gewisse Anzeichen lassen mich schliessen, dass aus dem Formaldehyd noch ein dritter Zucker erhalten werden kann<sup>1)</sup>.

Als allgemeine Characteristica für einen Zucker müssen wir verlangen:

1) Süssen Geschmack. 2) Starke Reductionsfähigkeit. 3) Leichte Veränderlichkeit durch verdünnte Alkalien. 4) Bildung einer zugehörigen Saccharinsäure respective deren Lacton durch Einwirkung von Aetzkalk. 5) Verbindungsfähigkeit mit Wasserstoff und Blausäure und Bildung eines Osazones. 6) Bildung von Huminsubstanz durch Säuren.

In zweiter Linie kommen in Betracht:

1) Bildung von Furfurol resp. Lävulinsäure durch verdünnte Säuren. 2) Gährfähigkeit. 3) Die Zusammensetzung der Osazone (ob diese  $O_3$  oder  $O_4$  enthalten).

Sämmtliche obige Hauptmerkmale finden wir bei der Formose.

Die einfachen Zucker lassen sich eintheilen in A. Solche mit 5 Atomen Kohlenstoff (Arabinose) und B. Solche mit 6 Atomen Kohlenstoff. Letztere zerfallen wieder in 1) Solche mit 4 und 2) Solche mit 5 Hydroxylgruppen. Von den ersteren ist bislang nur der Isodulcit bekannt, dessen Natur von Emil Fischer näher aufgedeckt wurde. Letztere zerfallen wieder in solche, welche Osazone mit  $O_3$  liefern (Formose) und solche, welche Osazone mit  $O_4$  geben. Diese Gruppe wieder zerfällt in gährfähige und nicht gährfähige (Galactose).

Einzelne Chemiker wollen als Kohlehydrate nur Dextrose, Lävulose und Galactose, ferner deren Doppeläther und die davon abstammenden höheren Polymeren (Stärke, Inulin, Cellulose etc.) gelten lassen, es ist dieses ein Standpunkt, der sich mit den Fortschritten der Chemie nicht mehr vereinbaren lässt. In einem kürzlich erschienenen Artikel<sup>2)</sup> wird dieser zwar noch energisch vertreten, allein dieser Artikel ist so voll Irrthümer, dass er wohl nicht als entscheidend betrachtet werden kann.

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich ist auch der von Tiemann aus Glycosamin und der durch Inversion von Trehalose erhaltene Zucker (Dragendorff) verschieden von Dextrose.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2614.

In Folgendem seien einige Irrthümer des Artikels hervorgehoben:

Es ist ein Irrthum, dass die Phenylhydrazinverbindung eines Zuckers kein sicheres Mittel sei, dessen Moleculargrösse zu bestimmen. Dieses Mittel ist im Gegentheil ebenso vorzüglich, als die Ueberführung eines Zuckers in eine zugehörige ein- oder zweibasische Säure und Emil Fischer hat dieses Mittel mit vollem Rechte benutzt, um die Moleculargrösse des Sorbins festzustellen.

Es ist ein Irrthum, dass man nicht auf eine Keton- oder Aldehydgruppe in der Formose schliessen könnte; es ist irrig, dass sich weder Wasserstoff noch Blausäure addire. Das Wasserstoffadditionsproduct ist syrupös (der Mannit hat jedenfalls noch sehr viele Isomere!) und das unter starker Wärmeentwicklung sich bildende Blausäureadditionsproduct unterliegt allzuleicht weiteren Veränderungen, als dass glatte Umwandlung in nahe stehende Verbindungen erwartet werden kann. Die Bildung eines Osazones und die überaus starke Reductionsfähigkeit für Fehling's Lösung dürfen wohl auch als Beweise für Keton-Alkohol- resp. Aldehydalkoholgruppen aufgefasst werden können.

Es ist ein Irrthum, dass die Formose dem Inosit eher vergleichbar sei als die Dextrose. Der Inosit gehört bekanntlich seit Maquenne's schönen Untersuchungen der Benzolreihe an, er reducirt Fehling's Lösung nicht. Die Formose aber liefert bei der Oxydation keine Benzolderivate.

Es ist ein Irrthum, dass die Reaction von Molisch nichts beweise. Nur die Eiweisskörper geben nach Seegen ähnliche Reactionen, um diese kann es sich aber in unserem Falle doch nicht handeln.

Es ist ein Irrthum, zu glauben, dass die Pflanzen ein »Miss-trauensvotum« gegen die Zuckernatur eines Körpers ausdrücken wollen, wenn sie kein Stärkemehl daraus bilden. Arthur Meyer fand, dass Milchzucker und Raffinose den Pflanzen zugeführt keine Stärke erzeugen. Sind sie deshalb vielleicht keine Zuckerarten? <sup>1)</sup> Maltose kann von *Dahlia variabilis*, aber weder von *Syringa vulgaris* noch *Beta vulgaris* zur Stärkebildung verwendet werden — und doch steht Maltose der Dextrose und Stärke so nahe! Compositen können aus Lävulose viel, aus Galactose kein Stärkemehl bilden. Aus Galactose können überhaupt nur sehr wenige Pflanzen (*Sileneen*) Stärkemehl erzeugen. Dulcit konnte von 8 untersuchten Pflanzen nur von einer (*Evonymus europaeus*) zur Stärkebildung verwendet werden. Diese von Arthur Meyer gefundenen Thatfachen beweisen doch zur Genüge, dass man von einigen solchen Versuchen an Pflanzen

<sup>1)</sup> Sollten denn diese Thatfachen im Pflanzenphysiologischen Institut zu Göttingen ganz unbekannt sein?

noch nichts gegen die Kohlehydratnatur eines Körpers folgern kann. Die Formose giebt sonst ein vorzügliches Nährmittel für die Pflanzen<sup>1)</sup> ab, besonders Schimmelpilze gedeihen ganz aussergewöhnlich gut damit, und diese Pilze bilden daraus ausser Eiweiss und Fett doch auch ein Kohlehydrat — ihre Cellulose! Möchten Tollens und seine Schüler recht gut von Formaldehyd und Ameisensäurem Kalk gereinigte Formose gründlich in pflanzenchemischer Hinsicht prüfen, sie werden dann überraschende Resultate beobachten!

Schliesslich sei noch auf einen recht charakteristischen Umstand hingewiesen. In jenem Artikel (S. 2616) wird eine lange Reihe von Kohlehydraten angeführt, welche alle von Tollens und seinen Schülern auf die Fähigkeit, Lävulinsäure zu geben, geprüft wurden, eine Reihe, welche bei genauer Betrachtung sich eben doch nur auf drei reducirt. Denn Derjenige, der weiss, dass Dextrose mit Salzsäure zersetzt Lävulinsäure giebt und ferner, dass Stärkemehl, Dextrin oder Maltose mit Salzsäure leicht in Dextrose übergehen — der wird auch logisch folgern können, dass Maltose, Stärkemehl und Dextrin Lävulinsäure geben müssen und er wird sowohl ein specielles Experiment, als auch specielle Aufzählung unter den Lävulinsäure liefernden Kohlehydraten für überflüssig halten. Diess mein letztes Wort in dieser Sache!

München, Pflanzenphysiologisches Institut.

## 620. G. v. Knorre und P. Olschewsky: Beiträge zur Kenntniss der antimonsauren Salze.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer früheren Arbeit<sup>2)</sup> über den gleichen Gegenstand hatten wir die Verbindungen der Antimonsäure mit Kalium und Natrium einer eingehenden Untersuchung unterworfen und dabei speciell die Art der Bindung des in den antimonsauren Salzen enthaltenen Wassers zu ermitteln gesucht. Wir fanden übereinstimmend mit den älteren Angaben bei dem gummiartigen antimonsauren Kali das Verhältniss von Antimon zu Kalium wie 1:1, konnten aber die Frage, ob und wie viel Wasser chemisch gebunden ist, durch Bestimmung des Wassergehaltes bei verschiedenen Temperaturen nicht mit Sicherheit beant-

<sup>1)</sup> In dem betreffenden Artikel wird »Nichtstärkebildung« schlechthin mit »Nichtaufnahme« identificirt!

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2353.