

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 43.

Ueber Bestandtheile der Kaffeesamen.

Von L. Graf.

I. Der Zucker.

Graham - Stenhouse und Campbell¹⁾ fanden, dass in den Kaffeebohnen eine wesentliche Menge von Zucker, und zwar Rohrzucker, enthalten sei. Diese Angabe wurde sowohl von E. Ewell²⁾ als auch von E. Schulze³⁾ bestätigt. J. Bell⁴⁾ will im Kaffee eine eigenthümliche Zuckerart entdeckt haben; der Körper soll dem Rohrzucker sehr ähnlich sein und in gleicher Beziehung zu demselben stehen, wie die Melizitose und die Mykose. Durch Kochen mit verdünnter Essigsäure wird nach J. Bell der Kaffeezucker, im Gegensatz zum Rohrzucker, nicht hydrolysiert, durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure entsteht nur Traubenzucker. O. Levisie⁵⁾ konnte in den Kaffeesamen keinen freien Zucker nachweisen, desgleichen Herfeldt und Stutzer⁶⁾. Die bestehenden Widersprüche sollen durch diese Mittheilung geklärt werden.

Ich war in der Lage, zu den Untersuchungen ganz frische Kaffeesamen, die ich selbst aus Kaffeefrüchten gewonnen hatte, verwenden zu können. Das Material (von der Insel Réunion stammend) verdanke ich der Güte des Theilhabers und Leiters der Firma Kathreiner's Malzkaffefabriken in München, Herrn Handelsrichter H. Aust, und ich verfehle nicht, auch an dieser Stelle hierfür meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Wässriger Auszug: 50 g der zerkleinerten Kaffeesamen wurden mit $\frac{1}{2}$ l kaltem Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde kräftig geschüttelt und filtrirt; durch wiederholtes Aufgiessen des Auszuges wurde schliesslich ein ganz klares Filtrat erhalten. Die Flüssigkeit reducirt Fehling'sche Lösung nicht, Glykose oder sonst ein reducirender Zucker ist demnach nicht vorhanden. Die Ebene des polarisierten Lichtes wird von der Flüssigkeit nicht

abgelenkt. Versetzt man den Kaffeeauszug mit Bleicessig, so entsteht eine gelbe Fällung. Das Filtrat von dem Niederschlag reducirt Fehling'sche Lösung nicht, dreht aber die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Erhitzt man die Flüssigkeit einige Minuten mit etwas Säure im Wasserbad, so wird darnach Fehling'sche Lösung kräftig reducirt.

Da der ursprüngliche wässrige Auszug auf die Ebene des polarisierten Lichtes nicht einwirkte, das Filtrat vom Bleiniederschlag aber rechts drehte, muss der letztere einen linksdrehenden Körper enthalten. Zerlegt man die ausgewaschene Bleifällung mit kalter, verdünnter Schwefelsäure oder mit Schwefelwasserstoff, so findet man, dass dieses that-sächlich der Fall ist.

Methylalkoholischer Auszug: Zerkleinerte Kaffeesamen wurden mit Methylalkohol am Rückflusskühler gekocht und zu dem filtrirten klaren Auszug das zehnfache Volumen Äther gegeben; es scheiden sich dabei reichlich gelblich weisse Flocken ab. Dieselben stellen, mit Äther gewaschen und bei 98° C. getrocknet, eine hellgelbe, spröde, hygroskopische Masse dar, beim Verbrennen ziemlich viel Asche hinterlassend, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther und in Essigäther. Die klare wässrige Lösung des Körpers reducirt Fehling'sches Reagens beim Erhitzen nicht, die Beobachtung im Halbschattenapparat ergiebt keine Ablenkung der Ebene des polarisierten Lichtes. Erhitzt man die Flüssigkeit kurze Zeit mit verdünnter Säure, so erhält man mit Fehling'scher Lösung starke Reduction, mit Fischer'schem Reagens Osazonbildung; die Masse ist demnach zuckerhaltig.

Mit Bromwasser giebt die Lösung der Ätherfällung einen voluminösen Niederschlag, beim Kochen derselben mit starker Kalilauge entsteht Kaffeesäure, welche durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser, durch ihren Schmelzpunkt, sowie durch ihr Verhalten zu Eisenchlorid und Alkali erkannt wurde. Es ist damit auch die Gegenwart von Kaffeeerbsäure in dem Ätherniederschlag erwiesen.

Versetzt man die wässrige Lösung der mit Äther gefällten Masse mit Hefe, so tritt nach einiger Zeit Gährung ein, die sich durch kräftige Kohlensäureentwicklung bemerkbar macht. Filtrirt man nach beendigter Gäh-

¹⁾ Gmelin's Handbuch 7, 676.

²⁾ Amerik. Chem. Journal 1892, 373.

³⁾ Chem.-Ztg. 1893, 1263.

⁴⁾ Analyse u. Verfalsch. d. Nahrungsm. Deutsch von Mirus 1882, Bd. 1, 47.

⁵⁾ Arch. der Pharm. 1876, 294.

⁶⁾ Zeitschr. für angew. Chemie 1895, 470.

rung die Hefe ab, so erhält man eine klare, gelblich gefärbte Flüssigkeit. Dieselbe dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links; Zucker konnte darin weder direct noch nach kurzem Erhitzen mit verdünnten Säuren nachgewiesen werden, derselbe ist durch die Hefe vollständig vergährt worden. Dampft man die von Hefe befreite Gährungsflüssigkeit ein, so hinterbleibt ein gelber amorpher Rückstand, der in Äther und Essigäther nicht, in Methylalkohol grösstenteils löslich ist; aus letzterer Lösung scheidet sich beim Hinzufügen von Äther oder Essigäther ein gelblich weisser Körper ab, der alle Reactionen der Kaffeegerbsäure zeigt und die Ebene des polarisirten Lichtes nach links dreht. (Das optische Drehungsvermögen der Kaffeegerbsäure kann unter Umständen für die quantitative Bestimmung derselben herangezogen werden.)

Versetzt man die wässrige Lösung der aus dem methylalkoholischen Kaffeeauszug mittels Äther gefällten Masse mit Bleiessig, so fällt die Kaffeegerbsäure als schöner citronengelber Niederschlag heraus. Das klare, farblose Filtrat von diesem Niederschlag reducirt Fehling'sche Lösung erst nach dem Erhitzen mit verdünnten Säuren und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts. Der Gerbstoffniederschlag wurde sorgfältig ausgewaschen, in 50 proc. Weingeist suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die nach Filtration des Schwefelbleies erhaltene Gerbstofflösung dreht links.

Aus den Vorversuchen ergibt sich in Bezug auf den Zuckergehalt:

1. Dass die Kaffeesamen keine Glykose und auch sonst keinen reducirenden Zucker im freien Zustand enthalten,

2. Dass sich darin ein nicht reducirendes, rechtsdrehendes, durch längere Einwirkung von Hefe vollständig vergährbares Saccharid vorfindet.

Darstellung des Zuckers. Zur Gewinnung des Zuckers wurde zerkleinerter, mit Petroläther entfetteter Rohkaffee am Rückflusskühler mit Methylalkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung auf ein kleines Volumen gebracht und die 20fache Menge Äther zugefügt. Der entstandene gelblich weisse Niederschlag wurde durch Schütteln grob flockig gemacht, abfiltrirt und auf dem Filter mit Äther gewaschen. Die Masse wurde sodann vom Filter gebracht, nach dem Entfernen des Äthers in Wasser gelöst, mit Bleiessig im Überschuss versetzt und der citronengelbe Niederschlag abfiltrirt. Im Filtrat entfernte man das Blei mit Schwefelwasserstoff, entsäuerete die entbleite Flüssigkeit durch Schütteln mit kohlensaurem Baryt

und dampfte nach dem Filtriren zur Syrupdicke ein. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst.

Es handelte sich nun darum, den Zucker aus dieser Lösung in reiner Form zu gewinnen; ich wählte hierzu die Abscheidung mit Barythydrat. Die Zuckerlösung wurde mit überschüssigem Ätzbarium versetzt und zum Kochen erhitzt. Die anfänglich rothe Farbe der Flüssigkeit geht beim weiteren Erhitzen in gelb über und es scheidet sich weisses pulveriges Saccharat ab. Dasselbe wurde heiß abfiltrirt, mit 50 proc. Weingeist gewaschen und sodann, in Wasser suspendirt, unter Erwärmung mit Kohlensäure zerlegt. Nach Entfernung des kohlensauren Baryts durch Filtriren wurde die Zuckerlösung im Vacuum eingedampft, wobei ein rein süß schmeckender Syrup hinterblieb; versetzt man denselben mit absolutem Alkohol und erwärmt etwas auf dem Wasserbad, so erhält man den Zucker als feinkörniges Pulver. Der Körper wurde nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

Zur Reinigung des Zuckers wurde das Material in absolutem Methylalkohol in der Siedehitze gelöst und dann das gleiche Volumen absoluten Äthylalkohols zugesetzt; dabei entstand eine weisse Trübung, die sich durch Schütteln mit etwas zerriebener Thierkohle und Filtriren entfernen liess. Durch entsprechendes Eindampfen der klaren Flüssigkeit auf dem Wasserbad wurde, da der Methylalkohol niederer siedet, eine äthylalkoholische Zuckerlösung erhalten, aus welcher sich beim Erkalten fast aller Zucker in Form von festen Krystallen abschied.

Nach dreimaliger Wiederholung dieser Operationen (Auflösen in Methylalkohol, Zufügen von Äthylalkohol, Schütteln mit Thierkohle, Filtriren, Eindampfen, Krystallisiren) und schliesslichem Umkrystallisiren aus heißem Methylalkohol wurde ein Product erhalten, welches beim nochmaligen Umkrystallisiren aus dem letzteren Lösungsmittel seinen Schmelzpunkt nicht mehr veränderte und beim Verbrennen keine Asche mehr hinterliess.

Ich stellte nach dem beschriebenen Verfahren 50 g Zucker dar, wozu 10 kg Rohkaffee verarbeitet wurden.

Schmelzpunkt des Zuckers. Der aus Methylalkohol krystallisierte, bei 100° getrocknete Zucker schmilzt bei 169° C. Merkwürdiger Weise besass der Körper, aus Äthylalkohol krystallisiert, einen um 10° höheren Schmelzpunkt (179° C.). Als der aus Äthylalkohol krystallisierte Zucker vom Schmelzpunkt 179° wieder aus Methylalkohol kry-

stallisiert wurde, schmolz derselbe wieder wie zu Anfang bei 169° . Der Schmelzpunkt des Rohrzuckers wird von Berzelius zu 160° , von Péligot zu 180° angegeben. Da diese Angaben nicht übereinstimmen, ermittelte ich den Schmelzpunkt von reinem Rohrzucker. Chemisch reiner Rohrzucker des Handels wurde zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert; der Schmelzpunkt betrug $169-170^{\circ}$. Derselbe aus Äthylalkohol zweimal umkristallisierte Zucker schmolz bei $179-180^{\circ}$.

Das Verhalten des im Kaffee gefundenen Zuckers stimmt demnach, in Bezug auf den Schmelzpunkt, vollständig mit dem des Rohrzuckers überein.

Elementare Zusammensetzung des Zuckers. 1. 0,3306 g bei 100° getrockneter Substanz ergaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom 0,1979 g Wasser = 0,02199 g Wasserstoff und 0,5085 g Kohlensäure = 0,1387 g Kohlenstoff.

2. 0,2200 g Substanz ergaben 0,1312 g Wasser = 0,01458 g Wasserstoff und 0,3392 g Kohlensäure = 0,0925 g Kohlenstoff. Davon berechnet sich die elementare Zusammensetzung des Körpers:

	I	II	berechnet für Rohrzucker
C	41,952	42,052	42,102
H	6,652	6,622	6,432

Verhalten des Zuckers zu Phenylhydrazin. 10 g salzaures Phenylhydrazin und 15 g essigsäures Natrium wurden in 60 g siedenden Wassers gelöst und filtrirt; 5 g des Zuckers wurden in 40 g Wasser gelöst und zu der Phenylhydrazinlösung gegeben. Die Mischung wurde hierauf in einem Rundkölbchen während einer Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt, wobei zwecks Verhütung von Zersetzung des Phenylhydrazins Kohlensäure in das Kölbchen geleitet wurde. Es schied sich ein gelber Krystallbrei von Osazon ab, der nach dem Erkalten filtrirt, mit kaltem Wasser, dann mit kaltem absoluten Alkohol und schliesslich mit Äther gewaschen wurde. Das erhaltene Osazon zeigte einen Schmelzpunkt von 198° C. Durch mehrmaliges Umkristallisiren aus heissem absoluten Alkohol erhielt ich das Osazon in sehr schönen hellgelben seidenglänzenden Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 205° .

Verhalten des Zuckers zu Fehling'scher Lösung. Wie schon oben erwähnt, wirkt der im Kaffee enthaltene Zucker auf Fehling'sches Reagens nicht ein, erst nach Erhitzen mit verdünnten Säuren wird derselbe reducirt. — 0,6886 g Zucker wurden in einem Messkölbchen von 100 ccm Inhalt in 50 ccm Wasser gelöst, mit 1 g krystallisirter Oxalsäure versetzt und unter Verwendung eines Steigröhrchens $\frac{1}{2}$ Stunde im

Wasserbad auf 70° erwärmt. Sodann wurde abgekühlt, mit Soda genau neutralisiert und auf 100 ccm mit Wasser aufgefüllt.

25 ccm dieser Lösung gaben mit Fehling'scher Lösung nach E. Meissl's Vorschrift:

1. 0,3282 g Kupfer, entsprechend 0,1805 g Invertzucker, entsprechend 0,17147 g Rohrzucker.

2. 0,3288 g Kupfer, entsprechend 0,1808 g Invertzucker, entsprechend 0,17176 g Rohrzucker.

In 25 ccm der Zuckerlösung waren 0,1721 g Substanz enthalten, so dass also das Reduktionsvermögen des invertirten Kaffeezuckers ziemlich gut mit dem des invertirten Rohrzuckers übereinstimmt.

Ich möchte hier noch ausdrücklich erwähnen, dass auch durch Erhitzen mit verdünnter Essigsäure der Zucker der Kaffeesamen hydrolysiert wird, dass, genau wie bei Rohrzucker, rasch reducirender Zucker entsteht. Wie in der Einleitung angegeben, will J. Bell das Gegentheil beobachtet haben.

Optisches Verhalten des Zuckers. Zur Bestimmung des Drehungsvermögens der Substanz diente ein Laurent'scher Halbschattenapparat mit Natriumlicht.

5,2390 g Zucker wurden in 50 ccm Wasser von 15° C. aufgelöst und die Drehung im 200 mm-Rohr beobachtet; dieselbe betrug im Mittel aus mehreren Ablesungen $+13,9^{\circ}$. Daraus berechnet sich die specifische Drehung der Substanz bei Anwendung einer ca. 10 proc. Lösung zu $+66,3^{\circ}$, welche ungefähr derjenigen des Rohrzuckers ($+66,5^{\circ}$) gleichkommt.

Sodann wurden 4,5792 Zucker in einem Messkölbchen von 100 ccm Inhalt mit 70 ccm einer 2 proc. Oxalsäurelösung $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbad auf 70° erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser auf 100 ccm ergänzt und die Drehung im 200 mm-Rohr festgestellt. Sie betrug im Mittel $-1,9^{\circ}$. Daraus berechnet sich die specifische Drehung des hydrolysierten Zuckers zu $-21,7^{\circ}$ (bei Anwendung einer ca. 5 proc. Lösung). Die specifische Drehung des invertirten Rohrzuckers beträgt (95 Gewichtstheile Rohrzucker = 100 Gewichtstheile Invertzucker) $-21,2^{\circ}$.

Durch vorstehende Untersuchung ist mit aller Sicherheit nachgewiesen, dass in den Kaffeesamen ein freies Saccharid, und zwar Rohrzucker, enthalten ist und dass neben Rohrzucker sich darin weder Glycose, noch eine sonstige reducirende Zuckerart vorfindet.

II. Die Kaffeegerbsäure.

Die Kaffeegerbsäure wird allgemein als Glykosid betrachtet, als eine Verbindung

der Kaffeesäure mit einem Zucker. Die Constitution der Kaffeesäure ist einwandfrei durch die Arbeiten von Hlasiwetz⁷⁾ und Tiemann⁸⁾ festgestellt. Die Natur des Zuckers jedoch erscheint durch die bis jetzt vorliegenden Untersuchungen noch nicht genügend aufgeklärt. Hlasiwetz⁹⁾ schildert den aus dem Kaffeegerbstoff durch Zersetzung mittels starker Kalilauge erhaltenen Zucker als einen bitterlich schmeckenden, nicht krystallisirbaren Körper, der die bekannten Glykosereactionen giebt und dem ungefähr die Formel $C_6 H_{10} O_4$ zukommt. Nach H. Kunz-Krause¹⁰⁾ lässt sich durch Behandlung mit Brom oder mit Salpetersäure aus der Kaffeegerbsäure eine optisch inactive Glykose gewinnen. F. Koch¹¹⁾ stellte aus dem durch Spaltung der Kaffeegerbsäure erzielten Zucker nach E. Fischer's Vorschriften Osazon vom Schmelzpunkt 204° dar. Cazeneuve und Haddon¹²⁾ erhielten aus dem Kaffeegerbstoff durch directe Einwirkung von Phenylhydrazin ein Osazon, das bei 180° schmolz. Der Zusammensetzung des Osazones entspricht ein Zucker von der Formel $C_6 H_{12} O_6$. Cazeneuve und Haddon halten den Körper für eine neue Zuckerart.

Die nachstehende Untersuchung wurde zu dem Zwecke ausgeführt, den fraglichen Zucker genauer kennen zu lernen, ihn womöglich zu isoliren und seine Eigenschaften festzulegen. — Das Material zu dieser Arbeit wurde mir in liebenswürdigster Weise von der Firma Franz Kathreiner's Nachf. in München zur Verfügung gestellt, wofür ich auch hier meinen besten Dank sage.

Darstellung der Kaffeegerbsäure. Ich benutzte zur Gewinnung der für die Versuche nöthigen Kaffeegerbsäure das Verfahren Rochleder's¹³⁾, das im Grossen und Ganzen auch von allen oben genannten Autoren angewendet worden war. 5 kg mittelfein geraspelten Rohkaffees wurden mit 75 proc. Weingeist ausgekocht; aus dem mit etwas Bleiacetatlösung geklärten Auszug wurde der Gerbstoff mit Bleiessig gefällt, der schön gelbe Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Das gerbsaure Blei hält hartnäckig Zucker, Gummi und andere Substanzen fest; zur völligen Reinigung von diesen Körpern musste der Niederschlag 4 mal mit heissem Wasser geschüttelt und jedesmal noch auf dem Filter ausgewaschen werden. Alsdann wurde die

Bleiverbindung in 50 proc. Weingeist suspensirt, mit Schwefelwasserstoff unter Erwärmung zerlegt, das Schwefelblei durch Filtriren entfernt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Man erhält auf diese Weise die Kaffeegerbsäure als hellbraune amorphe Masse.

Versuche zur Gewinnung des Zuckers.

1. Behandlung der Kaffeegerbsäure mit verdünnten Säuren. Nach Rochleder¹⁴⁾ soll die Kaffeegerbsäure durch Erhitzen mit verdünnten Säuren im Wesentlichen keine Veränderung erleiden. H. Kunz-Krause¹⁵⁾ giebt an, dass der Gerbstoff durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure in der Hitze, auch unter Druck nur zum Theil, unter Entstehung von etwas Zucker, zerlegt wird.

Diese Beständigkeit der Kaffeegerbsäure erschien mir auffallend, da die Glykoside durch verdünnte Säuren gewöhnlich leicht und vollständig in ihre Componenten gespalten werden. Ich hielt daher die Wiederholung dieser Versuche für angebracht.

10 g Kaffeegerbstoff wurden in 200 ccm Wasser gelöst und 5 proc. Schwefelsäure zugegeben; die klare Flüssigkeit wurde 1 Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt. Die Lösung, welche sich beim Erkalten stark trübt, schlüttelte man mit Äther aus, wodurch die Trübung verschwand. Der Äther enthielt Zersetzungspredkte der Kaffeegerbsäure in wesentlicher Menge. Die mit Äther erschöpfte Flüssigkeit reducirt stark Fehling'sches Reagens; sie wurde mit Soda genau neutralisirt, mit Bleiessig im Überschuss versetzt und filtrirt. Im Filtrat wurde das Blei mit Soda-Lösung gefällt, filtrirt, nochmals mit Bleilösung versetzt und wieder filtrirt. Zum Schlusse wurde das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, das farblose Filtrat vom Schwefelblei auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die so erhaltene Flüssigkeit, die zur Entfernung des ausgeschiedenen Schwefels noch filtrirt wurde, zeigte sich gegen Fehling'sches und gegen Fischer'sches Reagens völlig indifferent. Glycose war demnach nicht vorhanden.

Ganz dasselbe beobachtete ich bei Wiederholung des Versuches mit 2- und 10 proc. Schwefelsäure, sowie 2-, 5- und 10 proc. Salzsäure. Die Angaben Rochleder's und Kunz-Krause's sind demnach dahingehend richtig zu stellen, dass einestheils die Kaffeegerbsäure beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure eine ganz merk-

⁷⁾ Ann. 1867, Bd. 142, 219.

⁸⁾ Berichte 1876, 646.

⁹⁾ Ann. 1867, Bd. 142, 219.

¹⁰⁾ Arch. der Pharm. 1893, Bd. 231, 613.

¹¹⁾ Arch. der Pharm. 1895, 88.

¹²⁾ Journ. de Pharm. 1897, 59.

¹³⁾ Ann. 18, Bd. 59, 300.

¹⁴⁾ Ann. 1852, Bd. 82, 194.

¹⁵⁾ Arch. der Pharm. 1893, Bd. 231, 613.

liche Zersetzung erleidet und dass anderentheils beim Erhitzen des Gerbstoffes mit verdünnten Mineralsäuren keine Spur von Glycose entsteht.

2. Behandlung der Kaffeegerbsäure mit Kalilauge (Hlasiwetz)¹⁶⁾. 20 g Kaffeegerbstoff wurden mit 100 ccm Kalilauge vom specifischen Gewicht 1,25 $\frac{3}{4}$ Stunden am Steigrohr schwach gekocht. Nach dieser Zeit wurde mit 100 ccm Wasser versetzt und die tiefbraune Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Nach dem Erkalten wurde die auskrystallisierte Kaffeesäure abfiltrirt und das Filtrat zur völligen Entfernung derselben 5 mal mit dem gleichen Volumen Äther ausgeschüttelt. Die von der Kaffeesäure befreite Flüssigkeit, welche Fehling'sches Reagens beim Kochen kräftig reducirt, wurde mit Soda neutralisiert, mit Bleiessig versetzt und filtrirt. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleitet und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, nochmals mit Bleiessig gefällt, filtrirt, im Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, die schliesslich erhaltene Flüssigkeit auf dem Wasserbad eingeengt und filtrirt.

Die klare, fast farblose Lösung gab mit Fehling'schem Reagens beim Kochen kein Kupferoxydul, eben so wenig konnte mit Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium Osazonbildung erreicht werden.

Der Versuch hat gezeigt, dass man nach der Hlasiwetz'schen Arbeitsweise aus der Kaffeegerbsäure keinen Zucker erhält. Dieses Resultat war zu erwarten, da die Körper der Zuckergruppe in so starker heisser Alkalilösung, wie sie Hlasiwetz anwendet, für gewöhnlich nicht beständig sind, vielmehr vollständig zersetzt werden.

3. Behandlung der Kaffeegerbsäure mit Brom (Kunz-Krause)¹⁷⁾. 6,5 g Kaffeegerbstoff wurden in 150 ccm Wasser gelöst, in der Kälte mit Brom versetzt und einige Stunden stehen gelassen; der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt und das Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure möglichst vom Brom befreit. Eine Probe des Filtrates, mit Kalilauge schwach alkalisch gemacht, reducirt Fehling'sches Reagens beim Erwärmen. Der Haupttheil der Flüssigkeit wurde mit Bleihydrat geschüttelt, mit Bleiessig versetzt und filtrirt. Das etwas gefärbte Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleitet, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung

nochmals mit Bleiessig versetzt, filtrirt und das Filtrat mit kohlensaurem Natron entbleitet. Die erhaltene Flüssigkeit wurde mit basischem Bleiacetat im Überschusse versetzt, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleitet und eingeengt. Die nach nochmaligem Filtriren klare und farblose Lösung giebt weder mit Fehling'schem noch mit Fischer'schem Reagens die geringste Reaction.

Auch der Versuch, aus der Kaffeegerbsäure mittels Brom in der Wärme Zucker abzuspalten, fiel vollständig negativ aus.

4. Behandlung der Kaffeegerbsäure mit verdünnter Salpetersäure (Kunz-Krause)¹⁸⁾. 10 g Kaffeegerbsäure wurden in 100 ccm Wasser gelöst, sodann 100 ccm verdünnter Salpetersäure (1:3) hinzugefügt und $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Soda genau neutralisiert, mit Bleiessig gefällt, filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die erhaltene Lösung wie bei Versuch 3 weiter behandelt. Die zum Schluss erhaltene farblose Flüssigkeit wurde auf Zucker geprüft, jedoch mit negativem Resultat.

5. Behandlung von Kaffeegerbsäure mit Phenylhydrazin und Essigsäure (Cazeneuve und Haddon)¹⁹⁾. 5 g Kaffeegerbstoff wurden in 150 ccm Wasser gelöst, filtrirt, mit 10 g reinem Phenylhydrazin versetzt und concentrirte Essigsäure zugegeben, bis die Flüssigkeit klar war. Das Gemisch wurde sodann in einem Rundkölbchen eine Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt, wobei mittels eines kurzen Rohres Kohlensäure in das Kölbchen geleitet wurde, um das Phenylhydrazin vor Oxydation zu schützen. Nach dem Erkalten war keine Abscheidung von Osazon zu beobachten, auch nicht nach längerem Stehenlassen in einem kalten Raum.

Die Flüssigkeit wurde hierauf mit 50 ccm Wasser verdünnt und nochmals, wie oben beschrieben, $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten war ebenfalls keine Osazonbildung zu bemerken. (Zu der Lösung wurde 0,2 g Traubenzucker gegeben und $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt; beim Erkalten schied sich prompt und reichlich Glycosazon ab.)

Ich bin demnach nicht in der Lage, die Angaben von Cazeneuve und Haddon bestätigen zu können.

Es ist mir also nicht gelungen, weder durch verdünnte Säuren, noch durch Kali, Brom oder Salpetersäure, aus dem durch Zerlegung der Bleiverbindung gewonnenen Gerbstoff der Kaffeesamen auch nur die ge-

¹⁶⁾ Ann. 1867, Bd. 142, 219.

¹⁷⁾ Arch. der Pharm. 1893, Bd. 231, 613.

¹⁸⁾ Arch. der Pharm. 1893, Bd. 231, 613.

¹⁹⁾ Journal de Pharm. 1897, 59.

ringste Menge eines zuckerartigen Körpers abzuscheiden, obwohl diese Behandlungen ohne Zweifel wesentliche Veränderungen des Gerbstoffes im Gefolge hatten. Es entstehen bei den betreffenden Operationen wohl immer Substanzen, die Fehling'sche Lösung reduciren, die aber durch Bleiessig fällbar sind. Auch mittels Phenylhydrazin war aus der Kaffeegerbsäure kein Zucker, bez. kein Osazon zu erhalten.

Ich kann also hinsichtlich des Zuckers des Kaffeegerbstoffes keine der bisherigen Angaben bestätigen, muss vielmehr aus meinen Beobachtungen den Schluss ziehen, dass die fragliche Gerbsäure überhaupt keinen Zucker enthält und mithin kein Glycosid ist.

Die Untersuchung der Kaffeegerbsäure wird von mir fortgesetzt; ich behalte mir weitere Mittheilungen vor.

Ueber den Einfluss der Wasserstoffionenconcentration bei der Einwirkung der Halogenate, speciell des Jodats, auf die Halogenide.¹⁾

Von Hugo Ditz und B. M. Margosches.

Die Halogene Chlor, Brom und Jod, derselben Gruppe des periodischen Systems angehörend, zeigen in ihrem chemischen Verhalten vielfach eine stufenweise Regelmässigkeit, entsprechend der Höhe ihrer Atomgewichte. So nimmt auch die Wärmeentwicklung bei der Bildung der verdünnten Halogenwasserstoffsäuren mit zunehmendem Atomgewichte regelmässig ab; entsprechend der Abnahme des Energieunterschiedes zwischen dem freien Elemente und seinem Ion erfolgt eine Verminderung der Ionisirungstendenz mit steigendem Atomgewichte. Letztere zeigt sich z. B. bei der Einwirkung des Halogens mit niedrigerem Atomgewichte auf ein Salz der Wasserstoffsäure des Halogens mit höherem Atomgewichte, wobei das Ion des letzteren in den elementaren Zustand übergeht, während jenes sich in das Ion verwandelt.

Die Abnahme der Ionisirungstendenz mit steigendem Atomgewichte tritt nun auch in dem Verhalten der Halogenwasserstoffsäuren bez. deren Salze gegenüber Oxydationsmitteln hervor. Besonderes Interesse beanspruchen hier die Fälle, in welchen die letzteren durch die verschiedenen Halogenwasserstoffsäuren bez. deren Salze vertreten sind, schon aus dem Grunde, da die hierbei

¹⁾ Unter Halogeniden verstehen wir im ganzen Verlaufe der Abhandlung Chlorid, Bromid und Jodid, schliessen also Fluorid aus.

in Betracht kommenden Reactionen für die analytische Chemie vielfach von Bedeutung sind. Wiewohl einzelne dieser Reactionen in ihrem Verlaufe schon einem gründlicheren Studium unterzogen worden sind²⁾, ist eine allgemeine Betrachtung des bei den verschiedenen Processen stattfindenden Reactionsverlaufes und der hierbei maassgebenden Faktoren von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus unseres Wissens noch nicht erfolgt und daher wohl am Platze.

Die analytischen Reactionen der Anionen der Halogensauerstoffsäuren bez. deren Salze sind bekanntlich keine eigentlichen Ionen-reactionen, sondern bestehen in der Mehrzahl der Fälle in der leichten Sauerstoffabgabe derselben. Zum Unterschiede von den Sauerstoffsäuren vom Typus HXO_3 sind die niederen Sauerstoffsäuren, speciell die des Chlors und Broms ausserordentlich schwache Säuren. Die Ursache dieser Erscheinung kann nach Ostwald³⁾ am ehesten in einem Wechsel der Valenz des Halogens gesucht werden, steht aber im auffallenden Gegensatze zu der sonstigen acidificirenden Wirkung des Sauerstoffes. Charakteristisch für die niederen Sauerstoffsäuren der Halogene, speciell für die unterchlorige und unterbromige Säure, ist der rasche Oxydationsverlauf beim Zusammenbringen ihrer Salze mit den verschiedenen Halogenwasserstoffsäuren, der, ohne dass ein Überschuss an Säure erforderlich ist, sofort verläuft. Betrachten wir z. B. die Verhältnisse, wie sie bei der unterchlorigen Säure zum Unterschiede von der Chlorsäure bestehen, so ist schon aus den berechneten Wärmemengen, welche bei der Oxydation durch die beiden Säuren frei werden, zu ersehen, dass die Oxydationsfähigkeit der Chlorsäure geringer ist als die der unterchlorigen Säure. Ob die dementsprechend grössere Reactionsgeschwindigkeit bei der durch unterchlorige Säure bewirkten Oxydation die alleinige Ursache für den im Vergleiche zur Chlorsäure verschiedenen Oxydationsverlauf bildet, ist nicht klargestellt⁴⁾.

²⁾ Da diese Abhandlung mehr den Charakter einer vorläufigen Mittheilung trägt, haben wir von der vollständigen Zusammenstellung und Angabe der einschlägigen Litteratur abgesehen. Wir wollen hier nur erwähnen: O. Burchhard, Über die Oxydation der Jodwasserstoffsäure durch die Sauerstoffsäuren der Halogene. Inaug.-Dissert. Tübingen (nach Chem.-Ztg. 1888, 1750). H. Schlundt, Über die Schnelligkeit der Jodausscheidung in gemischten Lösungen von Kaliumchlorat, Jodkaliu und Salzsäure (Chem.-Ztg. Rep. 1896, 21).

³⁾ Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie, 3. Aufl. 1901, 182.

⁴⁾ Vielleicht spielt hierbei auch der Umstand eine Rolle, dass die niederen Sauerstoffsäuren der