

über. Nach der von Baeyer (diese Berichte, Seite 17) gegebenen Erklärung dieser Reaction, welcher folgende Formeln entsprechen,



bilden im Indigblau zwei Sauerstoffatome die Brücke zwischen den beiden Gruppen $\text{C}_8 \text{H}_5 \text{N}$. Wird von dieser doppelten Bindung eine aufgehoben, so entsteht das farblose Indigweifs. Dem gefärbten Körper entspricht also eine überflüssig innige, durch zwei Sauerstoffatome vermittelte Bindung der beiden Kohlenstoffgruppen; im farblosen hält nur noch ein Atom Sauerstoff dieselben zusammen.

Die genannten Beispiele zeigen, dafs die physikalische Eigenschaft der Farbe abhängt von der Art und Weise, in welcher die Sauerstoff- oder Stickstoffatome gruppirt sind, dafs in den gefärbten Verbindungen diese Elemente in einer innigeren Bindung unter sich enthalten sind, als in den farblosen.

Auch in den gefärbten Nitro- und Nitrosoverbindungen sind es wieder dieselben Elemente, welche bedingend für die Färbung sind, da durch den Eintritt der Sauerstoffstickstoffgruppen aus farblosen Verbindungen die gefärbten entstanden sind, und die letzteren durch Reduction in die farblosen Amidokörper übergehen. Hier ist es also die innige Aneinanderlagerung von Stickstoff und Sauerstoff zu einer Gruppe, welche in Betracht kommt.

Dafs der Kohlenstoff nur ausnahmsweise durch complicirte Lagerung Färbung verursacht, geht aus der Thatsache hervor, dafs unter den vielen und complicirten Kohlenwasserstoffen, die wir kennen, nur einer, nur das Chrysen, gefärbt ist.

30. C. Scheibler: Ueber den Pectinzucker (Pectinose), eine neue durch Spaltung der Metapectinsäure entstehende Zuckerart.

In der Sitzung dieser Gesellschaft vom 9. März (diese Berichte No. 6 S. 58) theilte ich mit, dafs die durch Einwirkung von Aetzkalk auf das Zellgewebe der Zuckerrüben (Pfeßlinge, Schnitzel etc.) entstehende, stark linksdrehende Substanz, welche von Fremy Metapectinsäure *) genannt worden ist, der Klasse der Glycoside angehört und durch Einwirkung von Säuren (Schwefelsäure) sich in einen neuen

*) In Folge meiner weiteren Untersuchungen ist es mir sehr zweifelhaft geworden, ob diese Säure wirklich der Gruppe der eigentlichen Pectinkörper zuzuzählen ist, denn die durch Umwandlung des Pectins entstehende Metapectinsäure, welche Fremy früher untersuchte, besitzt, wie dieser Forscher ausdrücklich hervorhebt (Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 67 S. 290), nicht die Fähigkeit, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen. Ich gedenke späterhin hierauf ausführlicher zurückzukommen; einstweilen behalte ich die von Fremy gegebene Bezeichnung bei.

Zucker und eine Säure spaltet, welche beide die Polarisationssebene des Lichtes stark rechts drehen. Diesen Zucker, den ich wegen seiner Abstammung „Pectinzucker“ oder „Pectinose“ nennen werde, habe ich inzwischen näher untersucht und erlaube ich mir hiermit die Resultate dieser Untersuchung ausführlich darzulegen.

Was die Darstellung dieses Zuckers aus der Metapectinsäure anbelangt, so habe ich dieselbe (a. a. O.) bereits besprochen, will jedoch nicht unterlassen noch eine rascher zum Ziele führende Methode anzugeben, die den lästigen Gebrauch des Schwefelwasserstoffs umgeht und dann zu empfehlen ist, wenn es nicht in der Absicht liegt Metapectinsäure*) selbst, sondern sogleich den Zucker derselben darzustellen. In diesem Falle zerlegt man das Bleisalz der Metapectinsäure nicht mit Schwefelwasserstoff, sondern mittelst verdünnter Schwefelsäure, filtrirt vom schwefelsauren Blei ab, versetzt das Filtrat nochmals mit verdünnter Schwefelsäure in nicht zu großer Menge und erhitzt 2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbade um die Spaltung der Metapectinsäure zu vollziehen. Die weitere Behandlung ist dann die angegebene. Die erste unreine braun gefärbte Krystallmasse, welche man erhält, zerdrückt man zweckmäÙig in der Mutterlauge und breitet sie auf einem trocknen Ziegelstein aus, der die Mutterlauge einsaugt, wodurch die weitere Reinigung durch Umkrystallisiren wesentlich erleichtert wird.

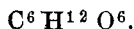
Der Pectinzucker krystallisirt in farblosen, glänzenden, meist um einen Punkt strahlenförmig geordneten geraden Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung. Die Krystalle sind leicht zerbrechlich und knirschen zwischen den Zähnen. Der Geschmack derselben ist angenehm süÙ, doch weniger süÙ als der des Rohrzuckers. In kochendem Wasser ist der Zucker in großer Menge löslich, beim Erkalten aber krystallisirt der UeberschuÙ sogleich wieder aus. Vorsichtig erhitzt schmilzt derselbe bei circa 160° Cels. zu einer farblosen, durchsichtigen, beim Erkalten zwar erhärtenden aber durchsichtig bleibenden Masse; bei stärkerem Erhitzen entweichen weiÙe, sich zu einer stark sauern Flüssigkeit condensirende Dämpfe und es tritt dann Bräunung und Verkohlung ein, unter Verbreitung eines angenehmen, an gebratene Aepfel erinnernden Geruchs. Die zuletzt bleibende Kohle verbrennt schwer wie die Kohle anderer Zuckerarten. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt den Zucker in der Wärme; durch Salpetersäure wird er zu Oxalsäure oxydirt und konnte das Entstehen von Schleimsäure nicht beobachtet werden.

Der Zucker löst alkalische Erden (Aetzkalk) auf zu einer farblosen

*) Zuweilen bleibt das bei der Zersetzung des metapectinsauren Blei's mit Schwefelwasserstoff sich bildende Schwefelblei, unter eigenthümlichen Bedingungen, vollständig gelöst, statt sich abzuschcheiden; es bleibt alsdann nichts anderes übrig, als die Zerlegung mit Schwefelsäure vorzunehmen.

schleimigen Lösung, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigem Stehen gelb färbt; beim Kochen tritt diese Färbung sogleich ein, wobei sich sehr wahrscheinlich dieselben oder ähnliche Producte bilden, wie der Traubenzucker sie liefert. Alkohol fällt aus der Zuckerkalklösung eine noch nicht näher untersuchte Kalkverbindung. Aetzende Alkalien zeigen dieselbe Einwirkung wie die Erden.

Bei der Elementaranalyse des Pectinzuckers zeigte sich derselbe völlig wasserfrei und die erhaltenen Zahlen zweier Bestimmungen führten zu der Formel:



Gefunden:	I.	6,9 Proc. H	und	40,0 C,
	II.	7,0	"	40,1
Berechnet:		6,7	"	40,0

Der Pectinzucker dreht die Ebene des polarisirten Lichtes sehr stark nach rechts, und zwar erheblich stärker nach rechts als der Rohrzucker. Eine wässrige Lösung, die in 100 Cub.-Cent. genau 10 Grammen Pectinzucker enthielt und bei 15° Cels. ein specifisches Gewicht von 1,0381 zeigte, *) polarisirte unmittelbar nach erfolgter Lösung unter Anwendung einer Röhre von 200^{mm} Länge im Soleil-Ventzke'schen Apparat 61,3 Grade rechts, als Mittel von 10 Einstellungen. Um die gleiche Drehungsgröße zu erhalten, müßte man eine Rohrzuckerlösung nehmen, die 16 (genauer 15,967) Grammen Rohrzucker im Decilitre enthielte; ein Theil Pectinzucker dreht daher so stark rechts wie 1,6 Theile Rohrzucker.

Der Pectinzucker reducirt mit größter Leichtigkeit die alkalische weinsaure (Fehling'sche) Kupferlösung, und zwar wurden in zwei Versuchen, bei welchen man die Lösung des Pectinzuckers mit überschüssiger Kupferlösung bis zur völligen Zersetzung auf dem Wasserbade erhitzte und das ausgeschiedene Kupferoxydul bestimmte, folgende Zahlen erhalten:

I.	0,5332 Grm. des Zuckers	gaben	1,1510 Cu ² O,	entsprech.	1,2800 CuO
II.	0,2490	"	0,5655	"	0,6289

Hiernach reduciren also:

I.	180 Theile (1 Atom) Pectinzucker	432,1 Theile	oder	5,44 Atome,
II.	"	454,6	"	5,72

im Mittel also 443,4 Theile oder 5,58 Atome Kupferoxyd zu Oxydul; das Reductionsvermögen dieses Zuckers scheint hiernach also etwas größer zu sein als das des Traubenzuckers. Auch

*) Diese Lösung enthielt somit 9,63 Gewichtsprocente Pectinzucker, und da nun eine Lösung die 9,63 Gewichtsprocente Rohrzucker enthält, bei genannter Temperatur ein specifisches Gewicht von 1,0390 besitzt, so ist also der Pectinzucker nur um ein Geringes specifisch leichter als der Rohrzucker. Eine directe Bestimmung des specifischen Gewichtes des krystallisirten Pectinzuckers habe ich noch nicht vorgenommen.

Silberoxyd wird reducirt und zwar scheidet die Pectinzuckerlösung mit ammoniakalischer Silberlösung beim Erhitzen im Wasserbade einen glänzenden Silberspiegel ab.

Der Pectinzucker wird durch Hefe nicht in die weingeistige Gährung versetzt.

Die vorstehend angeführten Eigenschaften charakterisiren die Pectinose als eine völlig neue Zuckerart; ihre sehr bedeutende spezifische Drehkraft (für die Uebergangsfarbe ungefähr $[\alpha] = +118$) wird nur von der Trehalose und der Lactose übertroffen.

Wir kennen somit bereits verschiedene Glycoside, die bei ihrer Spaltung nicht Traubenzucker, sondern eine hiervon verschiedene Zuckerart liefern und vorstehende Untersuchung zeigt aufs Neue, wie nothwendig es ist, bei der Untersuchung eines Glycosids den Zucker desselben für sich rein darzustellen und zu studiren, nicht aber, wie es oftmals geschieht, sich mit dem Nachweise zu begnügen, daß ein Zucker abgespalten wurde, der rechts drehte und Kupferlösung reducirte.

31. C. Heintzel: Neue Untersuchung über das Triamidophenol.

Die reducirende Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Pikrinsäure wurde zuerst von Lautemann*) 1863 studirt. Derselbe stellte für das Reductionsproduct die Formel: $C_6 H_3 (NH_2)_3 \cdot (HJ)_3$ auf und nannte dasselbe Pikrammoniumjodid.

Zwei Jahre darauf untersuchte ich**) den Körper, welcher entsteht, wenn Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure behandelt wird. Ich fand, daß derselbe das Zinnchlorürdoppelsalz einer Sauerstoff enthaltenden Triamidobasis ist, und stellte aus dieser Verbindung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff das wohl charakterisirte chlorwasserstoffsäure Salz: $C_6 H_2 (HO)(NH_2)_3 \cdot (HCl)_3$ her, welches ich salzsaures Triamidophenol nannte.

Bei der Analyse von verschiedenen dargestellten Portionen dieses Körpers wurden folgende Zahlen erhalten (vide Analyse I—V):

	berechnet			gefunden								berechnet nach Lautemann	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII					
C	28,97	28,9	29,0	29,1	29,2	29,2	28,7	29,3	29,2	C	30,96		
H	4,81	5,5	5,2	5,3	5,3	5,0	4,9	5,0	5,1	H	5,18		
N	16,90	16,5	—	—	—	—	—	—	16,6	N	18,06		
Cl	42,85	42,9	43,0	43,0	—	—	43,1	43,1	43,0	Cl	45,80		
O	6,47	6,2	—	—	—	—	—	—	6,1				
	100,00	100,0							100,0				

*) Ann. d. Chemie. Bd. 125.

**) Journal f. prakt. Chemie. 100. 193.