

wissenschaftlicher Seite studirt und eine Reihe von Derivaten und Analogon dargestellt.

In der Ausstellung wissenschaftlicher Apparate und Produkte in South Kensington, mit der bekanntlich Hr. Hofmann in Verbindung stand, befindet sich seit ihrer Eröffnung eine Schale mit den prachtvollen Krystallen des reinen salzsauren Chrysoïdins, ausgestellt von den Herren Williams, Thomas & Dower, und in dem Catalog dieser Ausstellung, der durch die interessanten kleinen Abhandlungen, die er enthält, gewiss eine bleibende Stellung in der chemischen Literatur einnehmen wird, ist das Produkt durch eine kurze Skizze seiner chemischen Eigenschaften und die Nennung meines Namens als den des Erfinders gekennzeichnet. Durch diese Handlungsweise glaubten wir genugsam angedeutet zu haben, dass wir unser neues Produkt nicht blos von der rein praktischen Seite betrachteten und wir glaubten hoffen zu dürfen, uns dadurch das übliche Prioritätsrecht gewahrt zu haben.

Im Herbste 1876 sandte ich an Hrn. Liebermann in Berlin auf dessen Ersuchen für den deutschen Bericht über die South Kensington Exhibition eine genaue Mittheilung über die Eigenschaften unseres Farbstoffes und die seiner Derivate, sowie Muster der hauptsächlichsten derselben.

Ich muss hier erwähnen, dass auch Hr. Caro in Lüdwigshafen im Anschluss an seine und Griess's schöne Arbeit über das Triamidoazobenzol das Chrysoïdin bereitet und auf seine färbenden Eigenschaften untersucht hat.

Ich gedenke in einiger Zeit der Gesellschaft eine genaue Zusammenstellung über die von mir studirten Eigenschaften und Derivate des Chrysoïdins vorzulegen. Inzwischen werden diejenigen Herren, zu deren Kenntniss diese Notiz gelangt, mich zu Dank verpflichten, wenn sie mir die Ausarbeitung der von mir dargestellten und in wissenschaftlichen Kreisen als solche angezeigten Produkte für so lange Zeit überliessen, als billigerweise von einem geschäftlich vielfach an wissenschaftlicher Arbeit verhinderten Chemiker zur Ausführung seiner Untersuchungen verlangt werden darf.

Brentford bei London. Star Chemical Works, 15. Febr. 1877.

92. Arno Behr: Ueber das Vorkommen von Aconitsäure im Zuckerrohrsaft und Colonialzucker.

(Verlesen in der Sitzung von Herrn Scheibler.)

Eine Reihe ausgezeichneter Untersuchungen hat uns über die meisten Bestandtheile des Rüben-saftes und -rohrzuckers aufgeklärt und das Vorkommen von so wohl definirten organischen Stoffen wie

Oxalsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Asparaginsäure, Asparagin, Betain, Arabinsäure, Dextran zusammen mit Zucker kennen gelehrt. Dagegen ist man über die Natur der den Zucker im Zuckerrohssaft und Colonialroh Zucker begleitenden organischen Substanzen noch fast völlig im Unklaren. Von neueren Arbeiten über diesen Gegenstand ist mir nur die werthvolle Untersuchung von Icery bekannt, welche sich auf das Vorkommen gewisser, wenig definirter, eiweissartiger Stoffe im frischen Zuckerrohssaft erstreckte. Von älteren Angaben ist hier nur die von Payen zu erwähnen, der im reifen Otahaiti-Zuckerrohr neben eiweissartigen, fetten, färbenden und anderen Stoffen Oxalsäure, Essigsäure und Aepfelsäure fand.

Es schien mir nun von grossem theoretischen sowohl wie praktischem Interesse diese organischen Begleitstoffe des Zuckers im Colonialroh Zucker näher zu studiren. Was zunächst das Vorkommen der Oxalsäure betrifft, so kann ich dasselbe nur bestätigen. Ich habe diese Säure in Rohzucker des verschiedensten Ursprungs nach folgendem Verfahren leicht nachweisen können. Circa 200 Gr. Rohzucker werden in wenig Wasser gelöst und bis zum Entstehen eines starken flockigen Niederschlages mit Alkohol versetzt. Nach einigem Stehen wird der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, in wenig schwacher Salzsäure gelöst und filtrirt. Zusatz von essigsäurem Ammoniak lässt dann mehr oder minder rasch den charakteristischen Niederschlag von oxalsaurem Kalk entstehen.

Zur näheren Untersuchung schien mir ein Material sehr geeignet, das unter dem Namen Melado in grossen Mengen von Westindien hier eingeführt wird. Es ist einfach stark eingedickter Zuckerrohssaft, der in grosse Fässer gegossen wird und hierin durch Auskrystallisiren von Zucker grösstentheils erstarrt. Er enthält also alle wesentlichen Bestandtheile des Rohrsaftes mit Ausnahme der durch die Defecation daraus entfernten und der durch das Einkochen veränderten oder neu entstandenen Stoffe. Um die Nichtzuckerstoffe mehr zu concentriren wurde in einer Centrifuge der Syrup von den Zuckerkristallen getrennt und ersterer allein in Arbeit genommen. Derselbe wurde stark verdünnt, etwas mit Essigsäure angesäuert und mit essigsäurem Blei gefällt. Der gut filtrirende, kleinflockige Niederschlag wurde gut ausgewaschen und in Wasser suspendirt mit H_2S zersetzt. Die Säure im Filtrat von PbS wurde nach Verjagung von H_2S zur Hälfte mit Ammoniak gesättigt, stark concentrirt und dann die andere Hälfte zugefügt. Bei mässiger Concentration krystallisirte ein saures Ammoniaksalz in warzigen Krusten, das durch Waschen mit 50procentigem Sprit von der dunkeln Mutterlauge leicht befreit werden konnte. Dieses Salz, mehrfach umkrystallisirt, wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der

Aether hinterliess beim Verdunsten die Säure als schneeweisse Substanz, bestehend aus warzenförmig gruppirten, sehr kleinen Nadeln.

Die bei 100° C. getrocknete Säure schmolz bei 172—173° C. und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.6523 Gr. gaben 0.9849 Gr. C_6O_2
0.2002 Gr. H_2O

entsprechend:

		Berechnet für $C_6H_6O_6$.
H	3.41 pCt.	3.45 pCt.
C	41.18 -	41.38 -

Das Kalksalz, aus der Säure durch Sättigen mit $CaCO_3$ dargestellt, wurde bei langsamem Abdampfen in kleinen, wohl ausgebildeten Krystallen erhalten.

0.8521 Gr., lufttrocken, hinterliessen bei Veraschung mit H_2SO_4 0.6096 Gr. $CaSO_4$ entsprechend: 21.04 pCt. Ca.

0.6426 Gr. derselben Probe verloren bis 280° C. erhitzt 0.1161 Gr. H_2O entsprechend: 18.07 pCt.

Berechnet für $(C_6H_3O_6)_2Ca_2 + 6H_2O$.

Ca	21.05 pCt.
H_2O	18.94 -

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Lösung des sauren Ammoniaksalzes mit Ammoniak neutralisirt und heiss mit $AgNO_3$ gefällt. Der dickflockige Niederschlag verwandelte sich beim Trocknen auf dem Filter in ein krystallinisches Pulver, bestehend aus mikroskopischen Täfelchen. Das Salz zersetzte sich im Tiegel bei mässigem Erhitzen unter Feuerscheinung und starkem Aufblähen.

0.5055 Gr. bei 100° C. getrocknet hinterliessen 0.3294 Gr. Ag entsprechend: 65.16 pCt.

Berechnet für $C_6H_3O_6Ag_3$.

Ag	65.45 pCt.
----	------------

Wurde das Silbersalz aus dem Ammoniaksalz ohne vorhergehende Neutralisation dargestellt, so blieb es flockig und gab bei der Analyse zu wenig Silber, z. B. 64.61, 64.67, 64.74 pCt. Ag. Es scheint dann eine Beimengung von saurem Silbersalz zu enthalten.

Das zur Reindarstellung der Säure benutzte, mehrfach umkrystallisirte Ammoniaksalz zeigte folgenden Ammongehalt.

0.3356 Gr., lufttrocken, gaben 0.3979 Platinsalmiak entsprechend: 9.03 pCt. NH_3 .

Berechnet für $C_6H_3O_6 \cdot NH_4$.

NH_3	8.90 pCt.
--------	-----------

Wenn ich nun auch nach diesen Analysen nicht daran zweifeln konnte, wirklich Aconitsäure unter den Händen zu haben, so blieb doch noch ein Widerspruch aufzuklären. Der Schmelzpunkt der Aconitsäure findet sich in den Lehrbüchern zu 140° C. angegeben; die Säure,

welche ich analysirte schmolz bei 172—173° C. Ich stellte mir daher nach bekannten Methoden Aconitsäure sowohl aus Citronensäure als auch aus dem wässrigen Extract von *Aconitum napellus* dar. Die durch das saure Ammoniaksalz gereinigte Säure aus Citronensäure schmolz unter Zersetzung bei 168—169° C. Das daraus dargestellte Kalksalz verlor bei 280° C. 18.54 pCt. H₂O und enthielt 20.90 pCt. Ca. Eine andere Portion Säure, durch das saure Ammoniak- und das Kalksalz gereinigt, schmolz erst bei 187° C.

Die Säure, aus *Aconitum*, durch das saure Ammoniaksalz gereinigt, schmolz bei 165° C.

Man sieht hieraus, dass der bisher angenommene Schmelzpunkt für Aconitsäure entschieden zu niedrig ist. Gleichwohl ist es schwer den wahren Schmelzpunkt anzugeben, da die Säure sich beim Selbmelzen zersetzt. Der Schmelzpunkt der am besten gereinigten Substanz wurde bei 187—188° C. gefunden. Was den Gehalt des Melado an Aconitsäure betrifft, so fand ich bei einer Operation, wo ich die Ausbeute bestimmte, ohne den Verlust durch Umkrystallisiren des sauren Ammoniaksalzes und die sonstigen Manipulationen in Anschlag zu bringen 0.149 pCt. Säure im Melado.

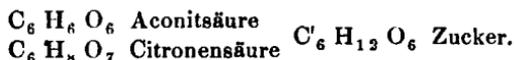
Nachdem die Natur der Säure einmal erkannt war, war es leicht sie in anderen Produkten nachzuweisen. So enthielt das an organischen und unorganischen Salzen reiche Absüsswasser der Knochenkohlefilter der Raffinerie beträchtliche Mengen davon. Der Schmelzpunkt dieser Säure lag bei 171—172° C.

Gewisse Rohzucker, die in Cuba aus eingedickter Melasse dargestellt waren, gaben mit Wasser eine eigenthümlich trübe Lösung. Das Mikroskop zeigte, dass diese Trübung verursacht wurde durch kleine, hübsch ausgebildete Krystalle, scheinbar Rhomboëder. Bei der Verarbeitung dieser Zucker sammelten sich die Krystalle in grosser Menge in den Sackfiltern an, welche die rohe Zuckerlösung zur Abgabe mechanischer Unreinigkeiten zu passiren hat. Durch Waschen und Schlämmen waren die Krystalle ziemlich rein zu erhalten und erwiesen sich als aconitsaurer Kalk. Derselbe ist, einmal auskrystallisirt ungemein schwer in Wasser löslich. Ich benutzte diese Gelegenheit um eine grössere Menge der Säure in möglichst reinem Zustande darzustellen, der Schmelzpunkt derselben war 187—188° C.

Wenn es nach diesem Allen auch wahrscheinlich war, dass die in verschiedenen Zuckern gefundene Aconitsäure ein wirkliches Produkt der Zuckerrohrpflanze und normal im Saft enthalten sei, so war doch der Einwurf möglich, sie könne durch Gährung oder durch die Behandlung mit wenig Aetzkalk, welcher der Saft vor dem Einkochen meistens unterworfen wird, entstanden sein. Dass durch die Einwirkung von Kalk auf Invertzucker, woran man zunächst denken kann, keine Aconitsäure entsteht, davon habe ich mich durch directe

Versuche überzeugt. Andererseits ist mir durch die freundliche Vermittelung des Hrn. Matthiessen frischer, mittelst Phenol conservirter Zuckerrohrsafft von Cuba zugegangen, aus welchem ich durch das Blei- und saure Ammoniaksalz die Säure in ihrer charakteristischen Form leicht abscheiden konnte. Leider ging die reinste Portion, ehe ich sie vollständig untersuchen konnte, durch einen Unfall verloren. Eine kleine Menge weniger reiner Substanz zeigte den Schmelzpunkt 167° C.

Zum Schluss möchte ich nur noch darauf hinweisen, wie der Citronensäure, dem normalen Begleiter des Zuckers in der Zuckerrübe, die Aconitsäure im Zuckerrohr entspricht. Beide Säuren, nur durch ein H_2O von einander unterschieden, enthalten im Molekül 6 Atome Kohlenstoff wie die Componenten des Rohrzuckers. Ihr Auftreten wird also wahrscheinlich in einem nahen Zusammenhange mit dem des Zuckers stehen. Die folgenden Formeln zeigen die nahen Beziehungen dieser Stoffe:



Jersey City, Januar 1877.

F. O. Matthiessen & Wiechers' Zuckerraffinerie.

93. Adolf Baeyer: Ueber das Furfurol.

Erste Mittheilung.

(Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)
(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer früheren Mittheilung über die Condensationsprodukte der Aldehyde mit den Phenolen ¹⁾ habe ich angegeben, dass das Furfurol mit Resorcin und Pyrogallussäure grün gefärbte Substanzen liefert, welche in ihrem Verhalten an die Farbstoffe des Chlorophylls erinnern. Diese Bemerkung hat bei den Botanikern Beachtung gefunden und Sachsse ²⁾ hat das Spectrum des Furfurolfarbstoffes mit dem des Chlorophylls verglichen, wobei sich eine gewisse Aehnlichkeit zwischen denselben herausgestellt hat. Ebenso hat sich Wiesner ³⁾ eingehend mit dieser Frage beschäftigt.

In Folge dessen ist im hiesigen Laboratorium das Studium der Phenolcondensationen mit einfachen Aldehyden und Acetonen in umfassenderer Weise in Angriff genommen, und zu gleicher Zeit die für das Verständniß jener Reaction ebenso nothwendige Untersuchung

¹⁾ Diese Ber. V, S. 26.

²⁾ Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlenhydrate und Protein-substanzen. Leipzig, 1877, S. 8.

³⁾ Die Entstehung des Chlorophylls in der Pflanze. Wien, 1877