

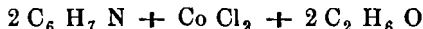
Dagegen lässt sich das hier erwartete Dioxychinon, wie wir demnächst mittheilen werden, aus der von uns dargestellten Nitro- bez. Amido-naphtalinsäure erhalten.

265. Eduard Lippmann u. Vortmann: Ueber eine Verbindung von Kobaltchlorür mit Anilin.

Vorläufige Mittheilung.

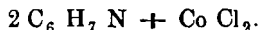
(Eingegangen am 10. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schiff hat bereits vor längerer Zeit Verbindungen vor Chlorzink, Chlorzinn, Chlorquecksilber u. s. w. mit Anilin dargestellt. Eine solche mit Kobaltchlorür hat er nicht erhalten. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Kobaltchlorür, welche bekanntlich blaue Farbe zeigt, mit Anilin, so entsteht nach kurzer Zeit ein blassrother Niederschlag, der wie unsere Analysen, (Kobalt, Chlor und Alkoholbestimmung) zeigen, als eine Verbindung von der Zusammensetzung



anzusehen ist. Der Alkohol vertritt hier das Krystallwasser.

Das rothe Salz verliert bereits an der Luft theilweise seinen Alkoholgehalt, vollständig bei 100° C., hierbei wechselt es seine Farbe, wird blau und zeigt dann die Zusammensetzung



Dasselbe Salz in blauen, stark glänzenden Nadeln wird durch Erhitzen von wasserfreiem Kobaltchlorür mit Anilin und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhalten.

Eine weitere eingehendere Untersuchung wird vorbehalten, ebenso sollen auch ähnliche Kobaltverbindungen mit anderen Theerbasen dargestellt werden.

Wien, den 8. Mai 1878, Laboratorium der Handelsakademie.

266. H. Fudakowski: Zur Charakteristik der beiden näheren Milchzucker-Abkömmlinge.

(Eingegangen am 10. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach einiger Unterbrechung habe ich die Untersuchung der beiden die Galactose bildenden Zuckerarten zu einem Abschluss gebracht, dabei aber auch einige nahe gelegene physiologische Fragen berücksichtigt. Ein näheres Studium dieser Körper war erwünscht, für die Möglichkeit einer Unterscheidung sowohl der Zuckerarten, die die Glycoside liefern als auch derjenigen, die wir im thierischen Organismus antreffen. Hiermit erlaube ich mir in Kürze die gesammten gewonnenen Resultate mitzuthellen.

Die Krystallform und der Krystallwassergehalt des vorläufig als β -Zucker von mir bezeichneten Körpers — den ich weiterhin der leichteren Verständigung wegen Lactoglucose nennen will — sowie die aus demselben dargestellte Gluconsäure, liessen ihn schon für Glucose erkennen ¹⁾. Die genannte Säure habe ich mittelst Salpetersäure in Weinsäure übergeführt, deren Identität durch ihr Kalium- und Calciumsalz festgestellt wurde.

Als Zwischenprodukt liess sich aus dem genannten Zucker, nach dem Verfahren von Heintz, Zuckersäure darstellen. Ihr bei 100° nicht an Gewicht verlierendes Kaliumsalz wurde der Analyse unterworfen:

0.3909 Gr. Substanz gaben 0.1363 Gr. schwefelsaures Kalium.

Berechnet für $C_6H_9KO_8$	Gefunden
K	15.76
	15.65.

Der zweite Zucker, den die aus ihm darstellbare Schleimsäure als eigentliche Galactose kennzeichnet, krystallisirt langsam aus einer siedend gesättigten Lösung in 98procentigem Alkohol, in Körnern von strahlenförmig gruppirten Prismen, die kein Krystallwasser enthalten. 1 Thl. Galactose löst sich bei 20° in 167 Thle. 85procentigem Alkohol auf.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte beider aus 85procentigem Alkohol umkrystallisirter Zucker ergab folgende Unterschiede. Die lufttrockene Lactoglucose schmilzt bei 70—71°, die bei 100° getrocknete dagegen bei 132—135°. Schmelzpunkt der lufttrocknen Galactose 118—120°, der bei 100° getrockneten dagegen aber 142—144°.

Ebenso wie der Schmelzpunkt, so entspricht auch das Reductionsvermögen der Lactoglucose vollkommen demjenigen des Traubenzuckers: 0.05 Gr. reducirten genau 10 Cc. der Fehling'schen Kupferlösung.

Hiernach reduciren also: 180 Thle. 1247 Thle. Kupfersulfat oder 1 Mol. auf 5 Mol. $CuSO_4 + 5H_2O$.

Demgemäss verhielt sich auch dieser Zucker mit einer alkalischen nach der Vorschrift von Knapp bereiteten Lösung von Cyanquecksilber ²⁾: 0.05 Gr. Zucker reducirten genau 20 Cc. der genannten Lösung, entsprechend 0.2 Gr. $Hg(CN)_2$.

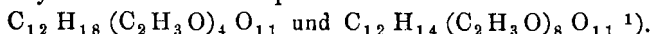
Das Reductionsvermögen der Galactose erwies sich dagegen geringer: 0.061 Gr. reducirten genau 10 Cc. der Fehling'schen Kupferlösung.

Es reduciren also 180 Thle. 1022.13 Thle. Kupfersulfat oder 1 Mol. auf 4 Mol. $CuSO_4 + 5H_2O$. Damit übereinstimmend reducirten 0.061 Gr. Galactose genau 20 Cc. der Knapp'schen Lösung, entsprechend 0.2 Gr. $Hg(CN)_2$.

¹⁾ Diese Berichte IX, 42.

²⁾ Annal. Chem. Pharm. CLIV, 252.

Es wurden die Acetylderivate beider Zucker dargestellt, um den aus meiner Galactose gewonnenen Körper mit dem von Schützenberger erhaltenen und untersuchten acetylrten Abkömmlingen der Glucose sowie des Milchzuckers zu vergleichen und die Atomigkeit der Galactose dadurch bestimmen zu können. Schützenberger hat nach dem von ihm vorgeschlagenen Verfahren Diacetylglucose, Triacetylglucose, Octacetylglucose, Tetracetylmilchzucker und den achtfach acetylrten Abkömmling dieses letzten Zuckers dargestellt. Die Zusammensetzung des vierfach acetylrten Milchzuckers und der achtfach acetylrten Produkte entsprach den Formeln



Ich habe Galactose mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid (1 auf 6–8 Thle) während 24 Stunden auf 160° erhitzt. Aus der stark gefärbten Flüssigkeit liess sich durch Wasser ein pechartiger Niederschlag fällen, der bald fester wurde. Aus der zurückgebliebenen essigsauren Lösung habe ich kein anderes Produkt erhalten. Der Niederschlag wurde wiederholt in Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt, durch Fällung und Waschen mit Wasser gereinigt. Die gummiartige, hellgelbe, bitter schmeckende, im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknete Masse erweicht bei 62° und schmilzt bei 66–67°. Das aus der Lactoglucose auf demselben Wege erhaltene, vollkommen ähnliche Produkt erweicht dagegen bereits bei 47° und schmilzt bei 51°.

Das Acetylderivat der Galactose wurde der Analyse untetworfen. Die Acetylbestimmung habe ich nach der von H. Schiff angegebenen Methode ausgeführt. Das Acetylderivat wurde also durch längeres Kochen mit Magnesiumhydrat zersetzt und aus der Menge der als Magnesiumacetat in Lösung übergeführten und als Pyrophosphat bestimmten Magnesia, die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen ermittelt²⁾. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

I. 0.2555 Gr. Substanz gaben 0.4615 Gr. Kohlensäure und 0.1254 Gr. Wasser.

II. 1.056 Gr. Subst. gaben 0.760 Gr. pyrophosphorsaures Magnesium.

	Theorie		Versuch	
	$C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$	$C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$		
C	49.55	49.23	49.26	—
H	5.60	5.64	5.45	—
C_2H_3O	50.73	55.12	—	55.76

Diese Ergebnisse der Analyse entsprechen somit der Pentacetylgalactose. Es bleibt noch übrig auf anderen Wegen die Uebereinstimmung dieser Befunde mit der von Fittig für die Galactose vorgeschlagenen Formel nachzuweisen³⁾.

1) Annal. Chem. Pharm. CLX, 74.

2) Ebendasselbst CLIV, 10.

3) Ueber die Constitution der Kohlenhydrate, Tübingen 1871, S. 19.

Der in einer Lösung der Galactose in verdünntem Methylalkohol durch methylalkoholische Barytlösung erhaltene weisse, amorphe Niederschlag wurde im luftleeren Raume über gebranntem Kalk getrocknet. Er erwies sich der von Péligot analysirten ¹⁾, auf ähnliche Weise erhaltenen Glucoseverbindung entsprechend zusammengesetzt.

0.3936 Gr. getrocknete Substanz gaben 0.2465 Gr. Bariumsulfat.

Berechnet für		Gefunden
$4(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)\text{Ba}_2\cdot\text{BaO}$		
Ba	35.96	36.82.

Es wird allgemein angenommen, dass das bisher als Galactose benannte Gemenge bei der Oxydation mit Salpetersäure doppelt so viel Schleimsäure als der Milchzucker liefert. Mit der von mir isolirten Galactose habe ich andere Resultate erhalten. Reiner und trockner Milchzucker gab beim Behandeln mit 2 Thle. Salpetersäure von 1.4 spec. Gew., 13.01 pCt. durch Fällung aus ihrem Natriumsalz gereinigte und bei 100^o getrocknete Schleimsäure. Aus Galactose dagegen wurden bei derselben Behandlung 49.35 pCt. Schleimsäure gewonnen. Daraus könnte man folgern, dass die Galactose 26.36 pCt. des von mir gebrauchten Milchzuckers ausmacht.

Die beiden in Rede stehenden Derivate des Milchzuckers liefern leicht krystallisirende Verbindungen mit Chlornatrium. Die Galactose wird aus einer verdünnten (0.5 pCt.) Lösung durch Bleiacetat bei Gegenwart von Ammoniak unvollständig gefällt. Alkoholische Kalilösung fällt sie dagegen aus einer siedend gesättigten Lösung in 90procentigem Alkohol vollständig aus. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit gelblicher Farbe. In ihrem Verhalten zu Silbernitratlösung bei Gegenwart von Ammoniak, zu basischem Wismuthnitrat, zu Indigolösung, ferner beim Erhitzen mit etwas Natronlauge allein, oder nach Zusatz verdünnter Pikrinsäurelösung stimmt sie mit der Glucose völlig überein.

Ich stellte mir die Aufgabe, die im Thierkörper nachweisbare Glucose noch auf ihr Unvermögen, Schleimsäure zu liefern, einer Prüfung zu unterwerfen. Daneben hatte ich die Absicht, die zuckerartigen Körper, die man aus Pflanzenschleim, Glycosiden u. dgl. darstellen kann, in der Hinsicht näher zu untersuchen, denn dadurch könnte ja vielleicht die Abstammung des zweiten Bestandtheils des Milchzuckers, der bei seiner Oxydation Schleimsäure liefert, ins rechte Licht gestellt werden.

In Skelettmuskeln (Ochs, Fuchs) sowie in Ochsenherzen habe ich nach dem Verfahren von G. Meissner ²⁾ den von ihm, darauf von Anderen nachgewiesenen Zucker erhalten, dessen Existenz aber

¹⁾ Gerhardt, Traité de chimie organique II, 547.

²⁾ Göttinger Nachrichten 1862, No. 10, S. 158.

im lebenden Gewebe von einigen Forschern (O. Nasse) in Frage gestellt wurde. In möglichst rasch aus dem Körper entfernten, mit 0.6 pCt. Chlornatriumlösung gewaschenen und klein geschnitten bis zur weiteren Bearbeitung unter 90procentigem Alkohol aufbewahrten Ochsenherzmuskeln, liessen sich kaum Spuren dieses Zuckers nachweisen. Weniger frische Ochsenherzen haben mir in dem durch basisches Bleiacetat und Ammoniak erhaltenen Niederschlag, 0.0316 pCt. Inosit und nur 0.0043 pCt. dieses Muskelzuckers ergeben; ich habe ihn als Traubenzucker aus dem gewogenen Kupfersulfid, in welches das aus der Fehling'schen Lösung ausgeschiedene Kupferoxydul übergeführt wurde, berechnet. So gut es mit der geringen Menge möglich war, konnte aus diesem Zucker keine Schleimsäure gewonnen werden.

Kirchner und Tollens¹⁾ haben beim Kochen von Quittenschleim, Leinsamen- und Flohsamenschleim mit $1\frac{1}{4}$ procentiger Schwefelsäure, Spaltung derselben in Cellulose und Gummi, zugleich aber Bildung von Zucker aus dem letzt genannten Körper beobachtet. Ich habe nach demselben Verfahren dargestellten Leinsamenschleim mehrere Tage bei 40—45° mit künstlichem, 0.37 pCt. freie Salzsäure enthaltenden, aus einem Glycerinauszug der Schleimbaut des Schweinmagens nach der Wittich'schen Methode dargestellten und wirksamen Magensaft digerirt (2.5 Gr. Schleim auf je 100 Cc. Verdauungsflüssigkeit). Die mit Bariumcarbonat neutralisirte Flüssigkeit wurde abgedampft, der Rückstand mit heissem Alkohol extrahirt, nach der Entfernung des Alkohols mit Bleiacetat gefällt, wobei ein Theil des zuckerartigen Körpers mit dem Niederschlag fortgerissen wurde und auf nachstehend beschriebene Weise getrennt werden musste. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, eingengt, mit Thierkohle entfärbt, der Abdampfückstand wiederholt mit 90 pCt. siedenden Alkohol behandelt und mit alkoholischer Kalilösung versetzt, wobei aber doch ein Theil des Zuckers der Fällung entging. Aus dem Niederschlag und der von demselben getrennten Flüssigkeit wurde der Zucker isolirt: die mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirten Lösungen wurden abgedampft und mit siedendem Alkohol behandelt. Der zum Theil erstarrte Rückstand lieferte nach der Behandlung mit Salpetersäure (2 Thle. 1.4 spec. Gew. und 2 Thle. Wasser) keine Schleimsäure.

Aus rechtsdrehendem Gummi dargestellte und mit Weingeist sorgfältig ausgewaschene Arabinsäure habe ich mit künstlichem, auf die oben angegebene Weise gewonnenen und 0.2 pCt. freie Salzsäure enthaltenden recht wirksamen Magensaft mehrere Tage bei einer Temperatur von 40—45° behandelt. Die Einwirkung lässt sich schon

¹⁾ Annal. Charm. Pharm. CLXXV, 205.

bald nach dem Beginnen des Versuchs nachweisen. Die Flüssigkeit wurde darauf mit Bariumcarbonat neutralisirt, das Filtrat eingeeengt, mit Thierkohle entfärbt und der syrupartige Rückstand mehrmals mit heissem 90 pCt., zuletzt mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach Entfernung des Alkohols und Eindampfen zum Syrup bildeten sich in demselben erst nach monatelangem Stehen Arabinzuckerkrystalle. Es hat sich also hierdurch die Beobachtung von Scheibler bestätigt, der bei der Einwirkung von Säuren auf verschiedene Gummiarten krystallisirbare Arabinose in geringerer Menge, dagegen mehr von dem syrupösen Zucker aus demselben erhalten hatte¹⁾. Beide auf dem beschriebenen Wege gewonnenen Zuckerarten lieferten bei ihrer Oxydation mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern nur Oxalsäure, was übrigens auch Scheibler für seinen krystallisirbaren Arabinzucker angegeben hat.

Pflanzenschleim und Gummi werden also schon durch künstlichen Magensaft — trotz widersprechender Angaben von Blondlot, Frerichs, Lehmann und Anderer — chemisch verändert und zum Theil wenigstens in zuckerartige Körper verwandelt. Dass diese Umwandlung des Arabins auch im lebenden Organismus stattfindet, haben neuerdings die Beobachtungen von Uffelmann, am achtjährigen von Trendelenburg gastrotomirten Knaben bestätigt.

Auf die Bildung von Zucker aus arabischem Gummi übt bei der genannten künstlichen Verdauung das Pepsin einen leicht nachweisbaren Einfluss. Luckinger hatte schon in Folge seiner in Voit's Laboratorium ausgeführten Versuche darauf hingewiesen²⁾. Ich liess auf je 1 Gr. rechtsdrehendes Arabin einerseits 50 Cc. angesäuertes, 0,26 pCt. freie Salzsäure enthaltendes Wasser, andererseits 50 Cc. einer recht energisch Fibrin verdauenden Mischung von 46 Cc. Wasser, 4 Cc. Glycerinauszug der Schleimhaut des Schweinemagens mit dem gleichen Salzsäuregehalt 24 Stunden bei 40° einwirken. Beide Flüssigkeiten wurden mit Bariumcarbonat neutralisirt, vorsichtig abgedampft, und die Rückstände mit 90 pCt. Alkohol extrahirt. Nach Entfernung des Alkohols habe ich den gebildeten Zucker mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Aus den erhaltenen Zahlen folgt, dass Arabin unter dem Einfluss von angesäuertem, 0,26 pCt. Salzsäure enthaltendem Wasser allein 2 pCt. Zucker, bei der Mitwirkung von Pepsin dagegen 3,17 pCt. Zucker lieferte. Der Berechnung wurde die von Scheibler ausgeführte Bestimmung des Reductionsvermögens des krystallisirbaren Arabinzuckers zu Grunde gelegt, der zufolge 1 Theil 2,463 Theile Kupferoxyd zu Oxydul zu reduciren vermag.

Luckinger hatte noch die Beobachtung gemacht, dass eine wässrige Gummilösung mit einem wirksamen Glycerinauszug des

¹⁾ Diese Berichte VI, 619.

²⁾ Zeitschrift f. Biologie X, 59.

Pankreas gemischt, nach 6 Tagen sauer wird und beim Kochen mit alkalischer Kupferoxydlösung einen mässigen Niederschlag von Kupferoxydul giebt. Um dies zu bestätigen, habe ich je 10 Gr. rechtsdrehendes Gummi mit 500 Cc. Wasser und 25 Gr. frischen sorgfältig präparirten und zerkleinerten Pankreas von gut genährten Katzen bei 40—45° digerirt. In den ersten Stunden wurde schon die Flüssigkeit trübe, es zeigte sich Kohlensäureentwicklung und in dem Maasse als die Flüssigkeit sauer wurde, löste sich das Gummi vollständig auf. Zucker war aber in der erkalteten Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur mit Fehling'scher Lösung erst am zweiten Tage nachweisbar, wenn die Gasentwicklung nachlies und die Mischung erst stark sauer geworden war. Seegen hat zwar für Glucose gefunden, dass ihre wässerige, 0.05 pCt. Zucker enthaltende Lösung in der Kälte gar nicht mehr reducirt¹⁾. Dieser Controlversuch ist aber in dem gegebenen Fall für Arabinzucker — der auch in der Kälte zu reduciren vermag und dessen Reductionsvermögen, nach Scheibler, etwas grösser ist als das des Traubenzuckers — verwerthbar, da es sich doch dadurch nachweisen lässt, dass die Zuckerbildung der vorausgehenden Säurebildung und nicht unmittelbar von der Fermentwirkung abhängig ist. Man konnte schon vor wie nach einen reichlichen Niederschlag von Kupferoxydul erhalten, wenn man die Flüssigkeit mit Fehling'scher Lösung zum Sieden erhitzte. Diese Reaction hängt aber davon ab, dass Fehling'sche Lösung vermöge ihres Gehaltes an weinsaurem Alkali — ähnlich wie es Rumpf und Heinzerling für Dextrin gefunden haben²⁾ — auf Gummilösung bei Siedehitze einwirkt und ein Kupferoxyd reducirender Körper daraus gebildet wird, wovon man sich mit reiner Arabinlösung und Seignettesalz überzeugen kann. Mit fortschreitender Fäulnissentwicklung schwindet der Zucker bis auf Spuren. Bringt man diese saure Flüssigkeit zum Sieden, so wird von neuem aus noch vorhandenem Arabin Zucker gebildet. Aus der neutralisirten Mischung wurden die gebildeten Zucker auf die bei den Versuchen mit künstlichem Magensaft angegebene Weise isolirt und in ihren Eigenschaften mit den oben angegebenen völlig übereinstimmend gefunden. In dem Destillate einer anderen Portion des sauren Gemenges konnte man flüchtige Fettsäuren leicht nachweisen, die sich als ölige, in Aether lösliche Schichte durch Chlorcalcium abscheiden liessen; sie wurden aber nicht näher untersucht.

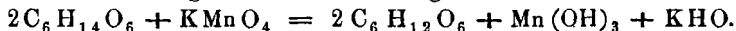
Ich habe endlich den Versuch mit dem nach v. Wittich's Methode dargestellten Glycerinauszug des Pankreas wiederholt. Die Drüsen wurden von Katzen genommen, die man 6 Stunden vordem reichlich gefüttert hatte; die aus denselben bereitete Glycerinlösung

1) Centralblatt f. d. med. Wissensch. 1875. 323.

2) Zeitschr. für anal. Chemie IX, 358.

des Pankreasfermentes wirkte sehr energisch auf Stärkekleister, je 5 Gr. rechtsdrehenden Gummis wurden mit 100 Cc. des mit verdünntem Ammoniak genau neutralisirten Glycerinauszuges 4 Tage lang bei 45° digerirt. Es fand keine Gasentwicklung statt; die trübe Flüssigkeit — in der sich ein feinkörniger, unbewegliche Bacterien enthaltender Bodensatz gebildet hatte — säuerte wenig und demgemäss war auch, durch den oben angeführten Controlversuch, keine Zuckerbildung nachweisbar. Sie hatte aber doch stattgefunden, denn in dem mit 90 Gr. Alkohol bereiteten Auszug aus der betreffenden, mit Bariumcarbonat versetzten und eingeengten Flüssigkeit, konnte, nach dem Abdestilliren des Alkohols eine wenn auch sehr unbedeutende Reduction der Fehling'schen Lösung beobachtet werden. — Demnach übt das Pankreasferment auf Arabin keine dem Pepsin analoge Wirkung aus. Die beobachtete Zuckerbildung ist als Folge des Sauerwerdens zu betrachten, das auch bekanntlich in wässerigen Gummilösungen, bei einer etwas erhöhten Temperatur leicht einzutreten pflegt. —

Es sei mir erlaubt, hier noch kurz zu erwähnen, dass ich bei der Einwirkung von übermangansaurem Kalium auf eine alkalische oder neutrale, aber in diesem letzten Fall heissgemachte Dulcitolösung einen Körper erhalten habe, welcher sich durch seine reducirenden Eigenschaften den Glucosen anschliesst, in Alkohol leicht löslich ist — dem vorstehend beschriebenen, aus Arabin darstellbaren, syrupartigen Gemenge sich ähnlich verhält — bei der Untersuchung aber in Wild's grossem Polaristrobometer sich als optisch unwirksam erweist. Dieser Körper entspricht also der von Carlet bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dulcit erhaltenen Traubensäure, wobei er die Bildung dieses zuckerartigen Zwischenproduktes beobachtete¹⁾. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:



Die Ausbeute ist nicht bedeutend, weil der neugebildete Körper vom übermangansauren Kalium in der alkalischen Flüssigkeit äusserst leicht angegriffen wird. Eine nähere Untersuchung dieses Körpers liegt in meiner Absicht.

267. Heinrich Buff: Ueber Maasse und Gewichte aus Bergkrystall.

In den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen (Berlin 1877) hat Hr. Siegfried Stein in Bonn eine Abhandlung bekannt gemacht, in welcher er Gewichten und Maassstäben aus Bergkrystall das Wort redet.

Es lässt sich wohl nicht bestreiten, dass Gewichte aus Bergkrystall, wo man die sehr bedeutenden Anschaffungskosten nicht zu

¹⁾ Comptes rendus, LI, 137.