

478. Edmund O. von Lippmann: Kleinere Mittheilungen.

(Eingegangen am 29. October.)

1. Ueber Lävulose.

Gelegentlich der 1881 gegebenen Beschreibung des Lävulans (diese Berichte XIV, 1509) habe ich mitgetheilt, dass dieser Körper bei der Oxydation mit Salpetersäure nur Schleimsäure liefere. Ein solches Verhalten stimmt, wie mich Hr. Prof. Tollens schon vor Jahren freundlichst aufmerksam machte, in keiner Weise mit der Natur eines Stoffes überein, der in allem übrigen in nächster Beziehung zur Lävulose steht und sich durch Hydrolyse völlig in diese überführen lässt. In meiner Arbeit »Ueber ein neues Galactan« (ibid. XX, 1004) habe ich daher bereits bemerkt: »Es ist sehr auffällig, dass das Lävulan bei der Inversion Lävulose, bei der Oxydation mit Salpetersäure aber Schleimsäure giebt, der Mangel an Material, für dessen willkürliche Darstellung man leider keine Methode hat, hinderte mich, diese Beobachtung weiter zu verfolgen und genauer zu controlliren.«

Vor einiger Zeit nun kam ich zufälliger Weise wieder in Besitz einer kleinen Menge dieses Körpers, der sich bei der Nachproductenarbeit einer Rübenzuckerfabrik in den Ecken der Gefässe bemerklich gemacht hatte; leider war, als ich mehr davon verlangte, nichts mehr zu erhalten, da man inzwischen die betreffenden Bassins gründlich gereinigt hatte, in den übrigen, später entleerten aber nichts vorgefunden wurde.

Verhalten und Eigenschaften des Stoffes stimmten in jeder Hinsicht mit meinen früheren Angaben so vollständig überein, dass ich diese nur wörtlich wiederholen könnte; nur die Resultate der Oxydation zeigten sich ganz abweichend: bei zwei Versuchen, die Hr. O. Hahn mit der gesammten Menge des verfügbaren reinen Materials, gemäss der von Tollens angegebenen Vorschrift, ausführte, wurde keine Spur Schleimsäure erhalten, vielmehr waren nur andere organische Säuren entstanden, besonders Oxalsäure. Die Oxydation des Lävulans liefert also, der sonstigen Natur desselben entsprechend, keine Schleimsäure, und es entfällt demnach diese widersprechende Angabe, zu der ich jedenfalls durch irgend einen Irrthum oder ein Versehen verleitet wurde, und deren Unwahrscheinlichkeit sich mir beim damaligen Stande der Kenntnisse nicht sogleich bemerklich machte.

2. Ein Vorkommen von Dulcit.

Vor mehreren Jahren kam ich in Besitz eines aus Mozambique stammenden Rohzuckers indischer Herkunft (s. Görz, »Handel und Statistik des Zuckers«, Berl. 1885, 163), dessen durch Hr. H. Siber

vorgenommene Analyse nach dem üblichen Handelsverfahren nur 61.4 pCt. Zucker, 2.29 pCt. Wasser, 2.08 pCt. Asche und 34.23 pCt. Organisches ergab. Wie schon der äusserst angenehme, rein honigsüsse Geschmack dieses Zuckers erkennen liess, bestand er zu einem grossen Theile aus reducirendem Zucker, der fast ausschliesslich durch Inversion von Rohrzucker entstanden sein musste. Um nun die (bisher noch von Niemandem bestätigt gefundene) Angabe Maumené's zu prüfen, welcher gemäss bei der Inversion des Rohrzuckers ausser Glykose und Lävulose noch eine dritte Zuckerart entstehen soll, und zwar in zwei Modificationen, deren eine weder reducirend noch gährungsfähig sei, wurde der Rohrzucker, dessen Beschaffenheit ihn als ein sehr geeignetes Versuchsobject erscheinen liess, einer Vergärung mit Brauereihefe unterworfen. Die Vergärung verlief völlig normal und war eine vollständige, denn von der fraglichen Zuckerart konnte keine Spur gefunden werden, so dass jedenfalls die allmähliche und gelinde Inversion des Rohrzuckers in diesem natürlichen Producte auch nicht der Weg sein kann, auf welchem der Maumené'sche Zucker entsteht, insofern er überhaupt wirklich existirt.

Merkwürdiger Weise enthielt aber die vergohrene Lösung dennoch einen zuckerähnlichen, weder reducirenden noch gährungsfähigen Körper, dessen Anwesenheit das Ergebniss der Prüfung anfänglich verwirrte, und die richtige Erkenntniss der Verhältnisse erschwerte. Beim Eindampfen der Lösung trübte sich dieselbe und es verblieb ein ziemlich dunkler, zäher, schwach sauer reagirender Syrup; dieser wurde in heissem Wasser aufgenommen und mit Baryhydrat vorsichtig neutralisirt, worauf man im Filtrat den geringen Barytüberschuss sorgfältig entfernte und es dann eindickte. Ein Ergebniss wurde auf diese Weise nicht erreicht, und es musste daher eine weitere Reinigung des Syrupes erfolgen, die zunächst mit Bleizucker, sodann mit etwas Bleiessig geschah; unter sehr erheblichem Materialverlust wurde so schliesslich eine schwach gelbliche Lösung erhalten, welche in concentrirtem Zustande über Schwefelsäure stehend, nach mehreren Monaten krystallisirte. Die Krystalle waren in starkem Alkohol unlöslich und konnten daher leicht rein gewaschen werden; da sie sich leicht in heissem Wasser lösten und beim Abkühlen wieder ausschieden, so gelang es, die Substanz durch Umkrystallisiren vollständig zu reinigen. Sie bildete so Gruppen farbloser glänzender Prismen vom Schmp. 188° (uncorr.) und enthielt 39.38 pCt. Kohlenstoff, 7.83 pCt. Wasserstoff, 52.79 pCt. Sauerstoff, was sehr gut zur Formel $C_6H_{14}O_6$ passt; die Krystalle lösen sich bei $20^{\circ} C.$ in etwa 30 Theilen Wasser und sind in siedendem Wasser leicht, in kaltem und heissem Alkohol nur sehr wenig und in Aether gar nicht löslich; die wässrige Lösung wirkt nicht reducirend, ist nicht gährungsfähig und besitzt kein Drehungsvermögen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure nach Tollens

und Kent wurde Schleimsäure erhalten, und zwar gemäss einer jüngst von Hrn. O. Hahn wiederholten Bestimmung 66.67—68.84 pCt.; die zuerst gewonnene Schleimsäure schmolz bei 213° und lieferte ein Silbersalz mit 51.0 pCt. Silber, während sich für $C_6H_8O_8Ag_2$ 50.94 pCt. berechnet. Der Körper $C_6H_{14}O_6$ ist demnach zweifellos als Dulcit anzusehen; zur Bestätigung wurde noch das specifische Gewicht bestimmt und bei $20^{\circ}C.$ 1.4701 befunden, während Eichler (Chem. Centr. 1859, 522) es zu 1.466 angegeben hat. Ueber Herkunft und Entstehungsweise des Dulcits in diesem Rohrzucker kann keinerlei Vermuthung aufgestellt werden; es ist zwar schon mehrfach behauptet worden, dass Producte der Rohrzuckerfabrikation Raffinose oder Galactan enthielten, welche Körper ja in naher Beziehung zu Dulcit stehen können, aber diese Behauptungen sind zu unsicher und zu vereinzelt, um auf Grund derselben Hypothesen zu bilden. Vielleicht werden weitere Beobachtungen Klarheit über diesen Punkt verbreiten.

Bei dieser Gelegenheit sei noch ein eigenthümliches Verhalten der Schleimsäure erwähnt. Eine Lösung des Ammoniaksalzes derselben, die zufälliger Weise mehrere Wochen in einem etwa 35° warmen Raume stand, war nämlich in eine Art schleimige Gährung gerathen, zeigte sich von celluloseartigen Membranen erfüllt und roch intensiv nach Pyrrol; aus dem Dsstillate konnten mittels Aether einige Tropfen ausgezogen werden, die dem Geruche, der Farbenreaction und dem Siedepunkte (130° uncorr.) nach, unbedingt Pyrrol waren. Soviel wie bekannt ist, haben nur Rigault, Personne und später Béchamp (Bull. III, 3, 770) Angaben über eine Vergährung von schleimsaurem Kalk gemacht, bei der sie Essig-, Butter-, Kohlensäure und etwas Wasserstoff erhielten; die Entstehung von Pyrrol bei einem solchen Gährungsvorgange ist jedoch noch nicht beobachtet worden und erscheint so auffällig, dass sie jedenfalls eine nähere Untersuchung verdient. Leider gelang es bei weiteren Versuchen nicht wieder, die Gährung, die vermuthlich durch einen Spaltpilz verursacht wird, hervorzurufen; ein Zusatz der erst beobachteten (vergohrenen) Flüssigkeit zu den Lösungen des Ammoniaksalzes brachte auch keinen Erfolg mehr, der Gährungserreger war also wohl schon abgestorben oder zerstört.

3. Sorbit in Producten der Zuckerfabrikation.

Nachdem durch die Arbeiten von Meunier, Vincent und Delachanal, sowie E. Fischer die nahen Beziehungen der Dextrose und Lävulose zum Sorbit aufgedeckt waren, lag es nahe, diesen Körper in den Producten der Zuckerfabrikation aufzusuchen, umso mehr als der isomere Mannit, welcher bei der Reduction der genannten Zuckerarten gleichzeitig mit Sorbit entsteht, bereits von Margueritte

(Journ. fabr. sucre X, 20) und später auch von Scheibler (Zeitschr. f. Zuckerind. XXIV, 309) in der Melasse resp. im Rübensaft nachgewiesen wurde; Scheibler hat denselben zwar als Zersetzungsproduct des Rübenplasmas aufgefasst, doch scheint es fraglich, ob sich diese Ansicht, sowie überhaupt die Theorie einer Beziehung des Dextrans zum Rübenplasma, noch festhalten lässt.

Versuche, Sorbit in Zuckerproducten aufzufinden, wären wohl von vornherein ziemlich aussichtslos gewesen, hätte mir zu denselben nicht ein ganz besonders geeignetes Rohmaterial zur Verfügung gestanden. Vor einer Reihe von Jahren wurden nämlich in B. grössere Probearbeiten mit einer, der Melasseentzuckerung mittels Alkohol und Säuren von Margueritte nachgebildeten Methode vorgenommen, und da bei dieser angeblich Melassen jeder Art ein gleich gutes Resultat geben sollten, so war auch ein grösserer Versuch mit einer ziemlich stark invertirten, schwach sauer reagirenden Raffineriemelasse gemacht worden. Die alkoholischen Laugen, welche besonderer Umstände wegen einige Tage stehen blieben, setzten schon hierbei einen dunklen, dickflüssigen Bodensatz ab, und noch mehr davon wurde beim Abdestilliren des Alkohols erhalten; die rohe Masse hatte sich nach mehrjährigem Aufbewahren nicht verändert und schien zu Zwecken der anzustellenden Untersuchung sehr geeignet.

Zunächst wurde sie in heissem Wasser aufgelöst, wobei sich eine schmierige, offenbar fetthaltige Beimischung abschied, und mit Barythydrat behandelt; sodann wurde der Ueberschuss des Baryts sorgfältig neutralisirt, die filtrirte Lösung mit Bleizucker und etwas Bleiessig geklärt (wobei ein nur geringer, aber sehr zäher und klebriger Niederschlag entstand), das mit reiner Knochenkohle entfärbte Filtrat zum Syrup eingedampft und dieser mit kochendem Alkohol von etwa 85 pCt. aufgenommen. Aus der alkoholischen Lauge krystallisirte nach mehrtägigem Stehen eine Substanz, die sich in jeder Hinsicht als gewöhnlicher Mannit erwies und daher keiner weiteren Beschreibung bedarf; war Sorbit vorhanden, so musste er sich in der verbleibenden Mutterlauge befinden, welche daher mit Alkohol von 90 pCt. aufgenommen, filtrirt und neuerdings concentrirt wurde. Es schieden sich nun zwar allmählich Krystalle eines anderen Habitus ab, die auch einen niedrigeren Schmelzpunkt besaßen, eine Trennung konnte jedoch nicht erzielt werden, und es wurde daher zur Anwendung der von E. Fischer bewährt gefundenen Reinigungsmethode geschritten. Aus der, als Endproduct erhaltenen, concentrirten alkoholischen Lösung schied sich in der That eine geringe Menge büschelförmig vereinigt, farblos feiner Nadeln ab, welche sich als Sorbit erwiesen; sie lösten sich auch in heissem Wasser sehr leicht auf und krystallisirten binnen kurzer Zeit wieder aus — was nach Vincent und Delachanal (Compt. rend. 108, 147) ein Kennzeichen der Reinheit der Substanz

ist — und besassen, einige Tage über concentrirter Schwefelsäure getrocknet, eine der Formel $C_8H_{14}O_6 + \frac{1}{2} H_2O$ entsprechende Zusammensetzung, nämlich 37.58 pCt. Kohlenstoff, 8.01 pCt. Wasserstoff, 54.41 pCt. Sauerstoff. Das von Tollens und Hitzemann (diese Berichte XXII, 1048) beobachtete Hydrat, $C_8H_{14}O_6 + H_2O$, bildete sich unter diesen Bedingungen nicht; eine gleichmässige Entwässerung der Krystalle scheint schwierig zu sein, und der Schmelzpunkt der entwässerten Substanz schwankte daher zwischen 104^0 und 109^0 (uncorr.). Die wässrige Lösung der Krystalle zeigte keine reducirenden Eigenschaften und wurde durch Zusatz von Alkalien nicht verändert. Das specifische Drehungsvermögen unter den von Fischer (ebd. XXIV, 2144) angegebenen Bedingungen berechnete sich, nach einem von Herrn O. Hahn angestellten Versuche, auf $\alpha_D = +1.52^0$; bei der Oxydation entstand keine Schleimsäure. Allen Eigenschaften nach lag also gewöhnlicher Sorbit vor, wie er in zahlreichen Pflanzensäften enthalten ist und bei der Reduction von Lävulose und Glykose in grossen Mengen entsteht (nach Meunier zu 35—40 pCt.)

4. Ueber eine Säure aus Rübenblättern.

Vor einigen Jahren (diese Berichte XX, 3298) habe ich erwähnt, dass in den herbstlich gelben Rübenblättern, zuweilen neben etwas Brenzcatechin, das am Schmp. 104^0 , der Sublimirbarkeit und den Farbenreactionen erkannt wurde, auch eine geringe Menge einer in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslichen, krystallisirten organischen Säure vorkommt, welche 59.10 pCt. Kohlenstoff, 5.62 pCt. Wasserstoff, 35.28 pCt. Sauerstoff enthielt, was auf eine aromatische Carbonsäure $C_9H_{10}O_4$ sehr gut passt, und beim Erhitzen Brenzcatechin lieferte. In einer Arbeit über leicht oxydirbare Pflanzenstoffe, und insbesondere über das Chromogen der Zuckerrübe, hat aber, wie ich kürzlich ersah, Reinke schon früher (ebd. XV, 1203) auf eine solche Carbonsäure aufmerksam gemacht, und zwar auf die Hydrokaffeesäure, $C_9H_{10}O_4$, welche Hlasiwetz durch Reduction der Kaffeesäure, $C_9H_8O_4$, mit Natriumamalgam erhielt, und die Reinke mit der von Gorup-Besanez in den Blättern des wilden Weines aufgefundenen und für Brenzcatechin erklärten Substanz identificirt. Die von mir erhaltene Säure gab, wie a. a. O. gesagt ist, die für das Brenzcatechin (aber auch für die Hydrokaffeesäure) charakteristischen Farbenreactionen, indem sie sich mit Eisenchlorid intensiv grün, auf Sodazusatz tief dunkelroth färbte; sie wirkte ferner, ebenso wie Brenzcatechin, stark reducirend und gab mit Bleizucker einen weissen Niederschlag. Ihre Identität mit Hydrokaffeesäure ist daher sehr wahrscheinlich.

5. Ein Vorkommen von Coniferin.

Wie ich vor einer Reihe von Jahren mittheilte (diese Berichte XVIII, 3335), enthalten die Spargelpflanzen Coniferin, welches

vermuthlich die Muttersubstanz des Vanillins ist, nach welchem zuweilen präservirte Spargel in ausgesprochener Weise schmecken. In ganz der nämlichen Weise wie aus Spargel lässt sich nun Coniferin auch aus der Schwarzwurzel (*Scorzonera hispanica* L.) gewinnen; die reine Substanz stimmte nach Zusammensetzung und allen Eigenschaften vollkommen mit der früher schon wiederholt beschriebenen überein, insbesondere wurde auch das früher angegebene Drehungsvermögen $\alpha_D = -67^\circ$ wieder beobachtet, welches fast genau mit der von Landolt aufgestellten Ziffer zusammenfällt. Neben Coniferin ist auch etwas Vanillin vorhanden; ausserordentlich kräftig duften die gelben Blüten der Schwarzwurzel nach Vanillin, doch gelang es nicht, dieses aus dem Auszuge derselben rein abzuscheiden; es wurde stets eine dickflüssige, ölige, stark nach Vanille riechende Masse erhalten, die aber nicht krystallisirte, vermuthlich weil noch andere aldehydartige, aber flüssige Bestandtheile vorhanden sind, welche durch die angewandten Reinigungsverfahren und angesichts der geringen Menge verfügbaren Materiales nicht in genügender Weise abgetrennt werden konnten.

479. K. Auwers und H. Kauffmann: Ueber stereoisomere Derivate der symmetrischen Dimethylglutarsäuren.

(Eingegangen am 1. November.)

Einleitung.

Die nachfolgende Arbeit wurde unternommen, einmal um die vor etwa zwei Jahren von Auwers und Jackson¹⁾ dargestellte Dioxydimethylglutarsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, näher zu untersuchen, zweitens um gewisse Unregelmässigkeiten aufzuklären, die anscheinend bei der Bromirung der stereoisomeren Dimethylglutarsäuren auftraten. Nach den Gesetzmässigkeiten, welche sich bezüglich der Bromirung aliphatischer Carbonsäuren ergeben haben²⁾, musste man erwarten, dass diese Säuren zwei Atome Brom aufnehmen würden. Thatsächlich entstanden aber bei einer grösseren Anzahl energischer Bromirungsversuche bromärmere Producte, welche anfangs

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1614.

²⁾ Vergl. diese Berichte XXIV, 2215.