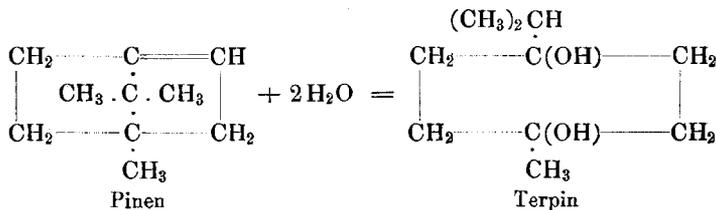


Alles dieses erklärt sich ohne Weiteres, wenn man für Pinen die zweite der oben gegebenen, theoretisch möglichen Camphenformeln annimmt.

Der Uebergang des Pinens zum Terpin würde dann durch Aufnahme von zwei Molekülen Wasser unter Aufrichtung der Isopropylgruppe erfolgen, wie durch nachstehendes Schema veranschaulicht wird:



Es ist dies die Formel des Terpins, zu welcher Wallach¹⁾ und v. Baeyer²⁾ auf verschiedenen Wegen übereinstimmend gelangt sind.

574. Edmund O. von Lippmann: Kleinere Mittheilungen.

(Eingegangen am 18. December.)

1) Ueber ein Zersetzungsproduct des Zuckerkalkes.

Wie schon Braconnot (Ann. Chim. 2, 68, 337) beobachtete und später Bodenbender (Zeitschr. f. Rübenz. 14, 857), Stammer (ebendas. 30, 769), Behaghel (ebendas. 31, 797), Maumené und Andere bestätigten, besitzt das dreibasische Kalksaccharat keine unbeschränkte Haltbarkeit, vielmehr zersetzt es sich allmählich, und zwar desto leichter und rascher, je wasserreicher und an überschüssigem Kalke ärmer es ist. In einem 5 Jahre aufbewahrten Saccharate fand ich schliesslich gar keinen Zucker mehr vor, vielmehr war der Kalk, dessen durch Kohlensäure fällbare Menge stetig abgenommen hatte, zu einem grossen Theile an Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure gebunden (ebendas. 31, 592). Da diese Stoffe nur als Endproducte des Zerfalls anzusehen sind, habe ich mich vielfach bemüht, durch Zerlegung des einige Zeit hindurch aufbewahrten Saccharates mittels Kohlensäure und verdünnten stärkeren Säuren, u. A. auch Oxalsäure und Borsäure, die Mittelglieder des Zersetzungsprocesses zu isoliren. Obwohl dabei nur einmal ein greifbares Resultat erreicht wurde, so möchte ich doch die betreffende Beobachtung, die weiter zu verfolgen ich gegenwärtig nicht in der Lage bin, nicht verloren gehen lassen. Anlässlich verschiedener Ver-

¹⁾ Diese Berichte 24, 1542.

²⁾ Diese Berichte 26, 2564.

suche wurde nämlich bemerkt, dass bei der Zerlegung eines etwa 2 Jahre aufbewahrten, aus reinem Zucker und Kalk bereiteten Tri-saccharates, in alkoholischer Suspension, mittels Borsäure, der Alkohol eine krystallisationsfähige organische Säure aufnahm; der beim Verdunsten des Alkohols hinterbleibende gelbliche, stark saure Syrup war zum Theil in Aether löslich, und die ätherische Lösung, vorsichtig mit etwas Chloroform versetzt und kurze Zeit stehen gelassen, schied eine zähe schmierige Beimengung ab, von welcher sie durch Filtration befreit wurde, und sich nun krystallisationsfähig erwies. Die aus Alkohol und Aether umkrystallisirte Substanz bildete blendend weisse Nadeln und enthielt 40.84 pCt. C, 4.20 pCt. H und 54.96 pCt. O, was gut zu der Formel $C_5H_6O_5$ passt (ber. 41.09 pCt. C, 4.11 pCt. H, 54.80 pCt. O), sie war in Wasser und Alkohol leicht, in Aether ziemlich leicht, in Chloroform aber nicht löslich, schmolz bei 136° unter Zersetzung, und entwickelte dabei Kohlensäure und einen stark nach Aceton riechenden Dampf. Diesen Eigenschaften nach war die Säure als die von Hrn. v. Pechmann (diese Berichte 17, 2542) bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Citronensäure aufgefundenen Acetondicarbonsäure, $CO(CH_2 \cdot COOH)_2$, anzusprechen, und ich theilte dies dem Entdecker mit und bat um nähere Angaben über diese, damals noch wenig bekannte Substanz; Hr. v. Pechmann war so freundlich, mich in einem Briefe vom 23. November 1884 u. A. auf die schöne Violetfärbung mit Eisenchlorid aufmerksam zu machen, die in der That leicht zu beobachten war, und sandte mir ein kleines Muster seiner Säure, die ebenfalls bei 136° und unter den nämlichen Zersetzungserscheinungen schmolz. Es scheint mir hiernach zweifellos, dass wirklich Acetondicarbonsäure vorlag; angesichts der grossen Zersetzlichkeit der Säure und ihrer Salze (die schon in der Kälte in Aceton und Carbonate zerfallen) und der Geringfügigkeit der schliesslich verbliebenen Substanzmenge konnten leider weitere maassgebende Versuche nicht gemacht werden. Der Rest der Säure wurde in ein dünnwandiges Gläschen eingeschmolzen und aufbewahrt, wobei jedoch nach etwa 2 Jahren, unter heftigem Knall und Zertrümmerung des Gläschens und einiger Scheiben des Schrankes, Explosion erfolgte, jedenfalls durch Zerfall der Säure in Kohlensäure und Aceton.

Ueber Bildung und Entstehung der Acetondicarbonsäure bei der allmählichen Zersetzung des Zuckerkalkes eine Ansicht auszusprechen, möchte ich für verfrüht halten, umso mehr als der Einwand offen bleibt, diese so zersetzliche Substanz sei erst im Momente der Zerlegung durch die Mineralsäure aus einem anderen Stoffe abgespalten worden. Dafür jedoch, dass der Zuckerkalk in der That dem Aceton nahe-stehende Spaltungsproducte liefert, lässt sich ein charakteristischer Vorfall aus dem Grossbetriebe anführen. Als nämlich die Zucker-

fabrik T. einen Versuch machte, aus den Restlaugen ihrer Melassen-entzuckerung, nach längerem Stehen derselben, nochmals Trisaccharat auszufällen, färbte sich die heisse Masse in den Filterpressen intensiv blau, und diese Farbe verschwand erst nach einiger Zeit, wobei sich ein geradezu betäubender Geruch nach Aceton entwickelte. Eine solche vorübergehende Blaufärbung hat bekanntlich bereits Maumené bei der Einwirkung von Kalk auf Invertzucker beobachtet, und mit Unrecht hat man also seine Beschreibung als absonderlich und irrtümlich erklärt; ebenso bemerkte Winter (Zeitschr. f. Rübenz. 37, 796), dass das anfangs gelblichweisse Blei-Lävulosat beim Aufbewahren nach einigen Tagen prächtig rothviolet wurde. Welche Zersetzungsprozesse diese Erscheinungen verursachen, lässt sich noch nicht angeben; erinnert sei aber an die krystallisirten, prachtvoll tiefblauvioioletten Producte, die Claisen (diese Berichte 24, 128) aus dem hypothetischen Anhydride $C_5H_4O_3$ der Acetonoxalsäure $CH_3.CO.CH_2.CO.COOH$ erhielt und als Chinon-Derivate betrachten zu sollen glaubt.

2) Ueber einige Zersetzungsproducte des Rohrzuckers.

Bei der Fabrikation des Kandiszuckers aus reinem weissen Krystallzucker tritt bisweilen, bei gewissen Fehlern des technischen Betriebes, ein schwaches Sauerwerden der längere Zeit bei höherer Temperatur stehenden Füllmasse ein, welches von der Bildung bemerkenswerther Zersetzungsproducte begleitet sein kann, auf die ich schon bei früheren Gelegenheiten hinwies (zuletzt D. Zuckerind. 1887, 1603; Chem.-Ztg. 1890, Ref. 283). Die Zusammensetzung derselben ist sehr verwickelt und ihre Isolirung schwierig; zunächst sind geringe Mengen flüchtiger, ausserordentlich wohlriechender, den Fruchtäthern gleichender Stoffe vorhanden, sodann ketonartige und Furfuran-Körper. Die Ersteren zu fassen ist nicht gelungen, unter den Letzteren fand ich jedoch eine geringe Spur Substanz, deren relativ niedriger Siedepunkt (94°) und deren Zusammensetzung, (74.82 pCt. Kohlenstoff, 8.43 pCt. Wasserstoff) auf ein Dimethyl-Furfuran C_6H_8O schliessen liess, die aber im Uebrigen so sehr dem sogenannten Metaceton glich, dass ich daraufhin (Zeitschr. f. Rübenz. 37, 338) die Vermuthung aussprach, das Metaceton sei ein Derivat des Furfurans, eine Bemerkung, die auch Hr. Prof. E. Fischer, gelegentlich seiner schönen Arbeit, welche erst die Richtigkeit derselben erwies, zu erwähnen Gelegenheit nahm (diese Berichte 22, 105).

Unter den aliphatischen Säuren ist Trioxybuttersäure vorhanden (s. meine Mittheilung D. Zuckerindustrie 1886, 523); das Kalksalz derselben ergab nach längerem Liegen an der Luft 30.86 pCt. C, 4.62 pCt. H, 12.88 pCt. Ca, 51.64 pCt. O und 12.15 pCt. Krystallwasser, während die Formel $(C_4H_7O_5)_2.Ca + 2H_2O$ 30.97 pCt. C,

4.51 pCt. H, 12.91 pCt. Ca, 51.61 pCt. O und 12.08 pCt. Krytallwasser erfordert. Ferner war eine geringe Menge einer krystallisirten Säure nachweisbar, welche 33.21 pCt. C, 4.58 pCt. H, 62.21 pCt. O enthielt, was auf eine Trioxylglutarsäure, $C_3H_5O_6$, für die sich 33.33 pCt. C, 4.44 pCt. H, 62.23 pCt. O berechnet, passt; die Säure schmolz bei 125° , war schwach rechtsdrehend (annähernd $\alpha_{18}^D = +20.8^{\circ}$) und lieferte ein Baryumsalz, das, bei 100° getrocknet, 43.72 pCt. Baryum enthielt (ber. für $C_5H_6BaO_7$ 43.50 pCt.). Ob diese Säure mit einer der jetzt bekannten Säuren gleicher Zusammensetzung identisch ist, und mit welcher (etwa mit der sog. Kassonsäure?), lässt sich auf Grund dieser wenigen Daten nicht bestimmen.

Weiterhin war, in nicht unbeträchtlicher Quantität, eine syrupöse Säure fassbar, deren sämtliche Eigenschaften, namentlich auch die Bildung eines schön krystallisirten Kaliumsalzes, lebhaft an die der sog. Hexepinsäure von Maumené erinnerten (gef. 15.65 pCt. K, ber. für $C_6H_{11}KO_8$ 15.60 pCt.). Maumené hat unter den Namen Diepinsäure, Triepinsäure und Hexepinsäure drei Säuren beschrieben, die er bei der Oxydation des Rohrzuckers mit Kaliumpermanganat beobachtete, deren Existenz jedoch von anderen Forschern bestritten wurde, da ihnen deren Darstellung auf keine Weise gelang. Befolgt man aber die genauen Angaben Maumené's, bezüglich derer auf den 1. Band seines »Lehrbuches der Zuckerfabrication« verwiesen werden muss, so gelingt es dennoch, gewisser Säuren habhaft zu werden, die vermuthlich mit den von Maumené angeführten identisch sind. Die sog. Hexepinsäure hat Maumené seither (Compt. rend. 102, 1038) als eine Oxyglykonsäure, $C_6H_{12}O_8$, erkannt und sie als die nämliche bezeichnet, welche Boutroux (Compt. rend. 102, 924; 111, 185) durch eine Oxydationsgährung des Traubenzuckers gewann; die Säure von Boutroux giebt aber nicht das von Maumené erwähnte schön krystallisirte Kaliumsalz, vielleicht ist daher eher an die Isomere zu denken, welche W. Tiemann (Zeitschr. f. Rübenz. 40, 787) aus glykonsaurem Kalk mittels Brom erhielt und deren Kaliumsalz schöne Krystalle bildet. Die Diepinsäure, $C_2H_4O_4$, halte ich für Glyoxylsäure, $C_2H_2O_3$, denn das Kalksalz, dessen weisse Prismen in Wasser wenig löslich waren und das durch Alkohol anfangs gallertartig gefällt wurde, ergab 21.52 pCt. C, 2.80 pCt. H, 25.31 pCt. CaO (ber. für $(C_2H_3O_4)_2 \cdot Ca$ 21.62 pCt. C, 2.71 pCt. H, 25.22 pCt. CaO), das Silbersalz $C_2H_3AgO_4$ (mit 54.38 pCt. Ag, ber. 54.27 pCt.) bildete einen schön krystallisirten, aber unbeständigen und sich rasch schwärzenden Niederschlag, und die aus dem Kalksalze durch Oxalsäure frei gemachte Säure war ein sehr saurer, in Wasser und Weingeist leicht löslicher, stark reducirender Syrup und ergab bei der Reduction Oxalsäure. Uebrigens hat Maumené schon selbst vermuthet, seine Diepinsäure könne vielleicht Glyoxylsäure sein (Bl. II, 30, 99). Was endlich die Triepinsäure,

$C_3H_6O_5$, betrifft, so ist diese ein stark saurer, beim Erkalten der concentrirten wässrigen Lösung zu einer spröden, gelblichen Masse erstarrender Syrup, löst sich leicht in Wasser, nicht aber in absolutem Alkohol und Aether, zeigt (entgegen Maumené) Linksdrehung, reducirt mit Leichtigkeit Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (letztere unter Spiegelbildung) und liefert eine Reihe leicht löslicher Salze, mit Ausnahme des Bleisalzes, das, wie schon Maumené fand, in Wasser unlöslich, in überschüssigem Bleiessig aber löslich ist; recht charakteristisch ist das Cadmiumsalz, eine weisse, in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Masse, 18.28 pCt. C, 1.64 pCt. H, 28.56 pCt. Cd, 32.42 pCt. O und 18.11 pCt. Krystallwasser enthaltend, was der Formel $(C_3H_3O_4)_2 \cdot Cd + 4H_2O$ entspricht (ber. 18.46 pCt. C, 1.54 pCt. H, 28.70 pCt. Cd, 32.82 pCt. O, 18.48 pCt. Krystallwasser). Allen diesen Eigenschaften nach ist die sog. Triepinsäure wohl identisch mit der Oxybrenztraubensäure, $C_3H_4O_4$, die Will bei der Einwirkung von Alkali auf nitrirte Cellulose erhielt (diese Berichte 24, 406), deren Osazon Fischer (ebendas. 20, 823) und Nastvogel (Ann. d. Chem. 248, 87) und deren Oxim Söderbaum (diese Berichte 25, 904) darstellte. Dass diese Säure bei der Oxydation von Rohrzucker entstehen kann, ist jedenfalls sehr wohl denkbar; möglicher Weise ist auch die bei der Oxydation von Traubenzucker mittels Fehling'scher Lösung beobachtete und zuletzt als Tartronsäure angesprochene Säure in Wirklichkeit Oxybrenztraubensäure.

Ausser den erwähnten aliphatischen Säuren waren auch noch aromatische Producte vorhanden, deren Entstehung sich, den Angaben von Hoppe-Seyler, Munck, Gautier und Ledderhose gemäss, leicht erklären lässt. Neben Brenzcatechin, auf dessen Vorkommen in manchen Rohrzuckern ich schon früher hinwies (diese Berichte 20, 3298), war namentlich auch Protocatechusäure nachweisbar. Aus einer Analyse von Hrn. O. Hahn, Chemiker der hiesigen Raffinerie, berechnet sich für die wasserfreie Substanz 54.34 pCt. C, 4.02 pCt. H und 41.64 pCt. O, während die Formel $C_7H_6O_4$ 54.54 pCt. C, 3.89 pCt. H und 41.57 pCt. O erfordert, und das Baryumsalz ergab 25.7 pCt. Ba, während nach der Formel $(C_7H_5O_4)_2 \cdot Ba + 5H_2O$ 25.89 pCt. vorhanden sein sollen. Die freie Säure krystallisirte aus Wasser in weissen Nadeln vom Schmp. 197.5° , verlor das Krystallwasser beim Trocknen, färbte sich mit Eisenchlorid grün und auf Zusatz von etwas Soda erst blau und dann roth und reducirte ammoniakalische Silberlösung.

3. Ueber eine stickstoffhaltige Säure aus Rübensaft.

Bei Verarbeitung schlecht erhaltener (wiederholt gefrorener und wieder aufgethauter) Rüben, deren Säfte sich sehr schwierig scheiden und saturiren liessen, zeigte sich in der Fabrik M., sobald der Saft

auf die Filter gelangte, eine merkwürdige Erscheinung: es sonderte sich nämlich eine gelbliche, krystallinische Masse ab, welche sich nicht wieder im Saft auflöste und trotz ihrer dünnen Schicht das Laufen der Filter ausserordentlich störte, und beim Oeffnen der oberen Filterdeckel machte sich jedesmal ein so intensiver Ammoniakgeruch bemerkbar, dass die Arbeiter nur mit Widerstreben an die nothwendige Reinigung gingen. Als Rüben anderer Herkunft zugeführt wurden, verschwand die Erscheinung plötzlich und kehrte nicht mehr wieder.

Von dem gebildeten Niederschlage erhielt ich etwa 800 g und vermochte denselben leicht in zwei Theile zu zerlegen, da die Hauptmenge durch langes Waschen und Digeriren mit viel heissem Wasser und verschieden concentrirtem Zuckerwasser allmählich wieder in Lösung ging, während sich ein geringeres Quantum unlöslich erwies und von kleinen Beimengungen (Kalk u. dergl.) durch vorsichtiges Auslaugen mit verdünnter Salzsäure, wenn auch unter nicht unbeträchtlichem Verluste, befreit werden konnte. Das zurückbleibende, gelbliche, undeutlich krystallinische Pulver war in siedendem Wasser kaum, in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln gar nicht löslich, zersetzte sich beim Erhitzen erst bei etwa 300°, unter Verbreitung eines unangenehmen an verbranntes Horn erinnernden Geruches, und zeigte bei der Probe mit Natronkalk keinen Stickstoffgehalt; in Ammoniak, Alkalien und Alkalicarbonaten erwies sich der Körper jedoch löslich und wurde durch Säuren anscheinend unverändert wieder abgeschieden. Da auch der so gereinigte Stoff den eigenthümlichen unangenehmen Geruch beim Schmelzen nicht verloren hatte, so wurde die Prüfung auf Stickstoff mittels der Natriumprobe angestellt und hierbei ein positives Resultat erhalten. Die von Hrn. O. Hahn angestellte Analyse ergab 46.37 pCt. C, 3.43 pCt. H, 9.02 pCt. N, 41.18 pCt. O, was zur Formel $C_6 H_5 NO_4$ führt, die 46.46 pCt. C, 3.23 pCt. H, 9.04 pCt. N und 41.27 pCt. O verlangt; bestätigt wird dieselbe durch die Untersuchung der krystallisirten Baryumverbindung, welche trocken 47.36 pCt. Ba enthielt, während sich für $C_6 H_3 Ba NO_4$ 47.24 pCt. berechnet. Allen diesen Ergebnissen zufolge, die auf eine, von der Natur aller bisher im Rübensafte beobachteten Bestandtheile abweichende Beschaffenheit der Substanz hingen, wies, konnte zuletzt der anfänglich sehr befremdende Gedanke nicht von der Hand gewiesen werden, dass der vorliegende Stoff identisch mit der Citrazinsäure, $C_6 H_5 NO_4$, dem α - α' -Dioxyderivat der γ -Pyridincarbonensäure oder Isonicotinsäure, $C_5 H_2(OH)_2 N. COOH$, sei. Behrman und Hofmann (diese Ber. 17, 2681), sowie Ruhemann (ebend. 20, 799 und 3367) erhielten bekanntlich die Citrazinsäure durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf das Citramid und die Citraminsäuren, die sich aus den Aethern der Citronensäure mittels Ammoniak

darstellen lassen, und neuerdings (ebend. 26, Ref. 804) gewannen Sell und Easterfield Citrazinamid auch direct durch Verschmelzen von Citronensäure und Harnstoff. In der That stimmen Formel und Eigenschaften der Citrazinsäure, namentlich ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und anderen Lösungsmitteln, die Löslichkeit in Alkalien, der sehr hohe Zersetzungspunkt u. s. f., vollständig mit jenen der Substanz aus Rübensaft überein; auch zeigte letztere die charakteristische dunkelblaue Färbung mit Nitritlösung und löste sich etwas in starker heisser Salzsäure. Das Ungewöhnliche des Vorkommens und Auftretens der Citrazinsäure wird übrigens gemildert, wenn man sich an deren Muttersubstanzen, Citronensäure und Ammoniak, und an ihre nahe Verwandtschaft mit anderen, im Rübensafte nachgewiesenen Säuren erinnert. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht nämlich die Citrazinsäure in Tricarballysäure über, und mittels starker Salzsäure erhielten Guthzeit und Dressel (Ann. d. Chem. 262, 123) Aconitinsäure, während umgekehrt wieder Schneider (diese Berichte 21, 670), sowie Sell und Easterfield (Chem.-Ztg. 1892, Ref. 371) aus den Aethern und dem Anhydride der Aconitinsäure mittels Ammoniak Citrazinsäure darzustellen vermochten.

4. Berichtigungen.

In einer Mittheilung über Dulcit (diese Berichte 25, 3218) habe ich eine eigenthümliche, unter Entwicklung von Pyrrol verlaufende Spaltpilzgährung des schleimsauren Ammoniaks beschrieben und hielt diese Erscheinung für noch unbekannt. Wie ich jedoch jüngst zufälliger Weise ersah, hat Ciszkievicz in einer 1879 zu Riga verfassten Dissertation schon die nämliche Beobachtung veröffentlicht und auch gefunden, dass zuckersaures Ammoniak (bei 40° C.) noch mehr Pyrrol liefert; den Gährungserreger hält er ebenfalls für einen Spaltpilz, hat denselben aber nicht näher untersucht. Da die Angaben von Ciszkievicz in keine der mir bekannten Zeitschriften und auch nicht in Jahresberichte und Handbücher übergegangen sind, so war deren Vorhandensein leicht zu übersehen.

In meiner Notiz über Hydrokaffeesäure (diese Berichte 25, 3220) ist versehentlich die Angabe des Schmelzpunktes dieser Substanz weggeblieben; da hierfür noch keine Zahl vorzuliegen scheint (Beilstein's Handbuch, 2. Aufl., enthält wenigstens keine), so trage ich sie hier nach und bemerke, dass die Säure bei 140° schmolz.
