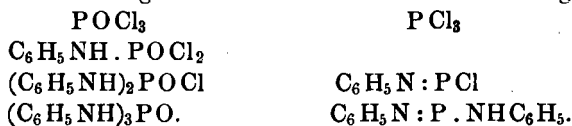


Die Verbindung schmilzt bei 105° und ist in Wasser sehr leicht mit saurer Reaction löslich. Die Constitution derselben ist noch nicht ermittelt.

Ueber weitere Derivate des Phosphazobenzolchlorides hoffen wir in Kürze berichten zu können.

Es ist oben angeführt worden, dass das Phosphoroxychlorid mit salzsaurem Anilin die Verbindung $C_6H_5NH \cdot POCl_2$ bilde. Wir wollen hier noch mittheilen, dass nach den weiteren Untersuchungen von Michaelis und Schulze bei Anwendung eines Ueberschusses von salzsaurem Anilin auch das secundäre Oxychlorphosphin $(C_6H_5NH)_2POCl$ als sehr beständige, aus Alkohol unverändert krystallisirende Verbindung erhalten werden kann. Durch Einwirkung von freiem Anilin auf Phosphoroxychlorid endlich entsteht das schon früher beschriebene Anilid $(C_6H_5NH)_3PO$. Es lassen sich also im Phosphoroxychlorid alle drei Chloratome nach einander durch den Anilinstoff NHC_6H_5 gleichwerthig ersetzen, während dies im Phosphortrichlorid nicht möglich ist. Wir haben die Verbindungen



Danach sind die drei Chloratome des Phosphoroxychlorids in symmetrischer Stellung, während im Phosphortrichlorid zwei Chloratome sich anders verhalten wie das dritte. Es ist diese Thatsache für die Vertheilung der Valenzen des Phosphoratoms im Raume im Sinne der Stereochemie von Interesse, doch scheint es uns zweckmässig zu sein, die Ansichten, die wir uns hierüber gebildet haben, erst zu entwickeln, wenn die Moleculargrösse des Phosphazobenzolchlorides sicher festgestellt ist.

Rostock, 18. Februar 1894.

90. E. Salkowski: Ueber die Kohlehydrate der Hefe.¹⁾

[Aus dem chem. Labor. des Patholog. Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 22. Februar.)

Vor einigen Jahren habe ich beobachtet²⁾, dass amyllumfreie bzw. äusserst amyllumarme Presshefe, 66—69 Stunden mit Chloroformwasser bei 40° digerirt, in Folge von fermentativen Vorgängen,

¹⁾ Einige Angaben über diesen Gegenstand habe ich bereits beiläufig in einem Vortrag in der Physiolog. Gesellschaft hierselbst am 5. April 1890 gemacht.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 13, S. 506.

welche sich in diesen Mischungen abspielen, eine Reihe von Umsetzungsproducten liefert, u. A. gährungsfähigen Zucker in der Quantität von ca. 7 pCt. des Trockengewichts der Hefe. Die Frage, welcher Bestandtheil der Hefe die Quelle des Zuckers sei, liess sich sehr leicht dahin entscheiden, dass der Zucker, wie zu erwarten war, aus den präformirten Kohlehydraten der Hefezellen stamme, dagegen kam ich bald zu der Ueberzeugung, dass zu einer genaueren Einsicht in den Vorgang der Zuckerbildung unsere bisherigen Kenntnisse über die Kohlehydrate der Hefe nicht ausreichen. Ich war daher genöthigt, die Untersuchung über diesen Gegenstand selbst aufzunehmen, und erlaube mir, in Folgendem die dabei erhaltenen Resultate in Kürze mitzutheilen.

Den Ausgangspunkt der Untersuchung bildete die Beobachtung, dass die wässrigen Abkochungen von Presshefe zwar keinen Kupferoxyd reducirenden Zucker enthalten, aber Kohlehydrate, welche durch Säuren sehr leicht in Zucker übergeführt werden können. Gleichzeitig zeigten diese Auszüge die dem thierischen Glycogen zukommende Jodreaction, welche in ähnlicher Weise bekanntlich auch manchen Dextrinen eigen ist. Bei der Prüfung der Auszüge auf Zucker war es mir nun aufgefallen, dass die Fehling'sche Lösung in denselben eine bläulich-weiße Trübung bezw. Niederschlag gab. Aus diesem Niederschlag lässt sich leicht ein verhältnissmässig gut charakterisirtes Gummi rein darstellen. Dieses gab nun aber keine Jodreaction. Danach war es klar, dass der wässrige Auszug noch ein zweites Kohlehydrat enthielt, welches sich in der That in dem Filtrat von der Gummikupferverbindung nach Entfernung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff u. s. w. durch Jodreaction und Zuckerbildung nachweisen lässt.

Zur Darstellung des Gummis ging ich anfangs von den bei 2 bis $2\frac{1}{2}$ Atmosphären Ueberdruck hergestellten wässrigen Auszügen aus. Dabei zeigte sich, dass auch vielfach wiederholte Abkochungen immer wieder aufs Neue Gummi lieferten. Es lag nun die Möglichkeit vor, dass das Gummi, wie es Naegeli¹⁾ von seinem »Pilzschleim« aus Hefe — augenscheinlich einem verschiedene Körper, u. A. auch Gummi, enthaltenden Gemisch — annimmt, sich allmählich aus der Cellulose der Hefe bildet. Es war aber auch ebenso gut möglich, dass das Gummi aus den beim Kochen mit Wasser unter Druck zum grossen Theil intact bleibenden Hefezellen nur sehr schwer extrahirt wird. Ich prüfte die letztere Voraussetzung, indem ich die Hefe mit Kalilauge kochte: während die erhaltene Lösung reichlich Gummi enthielt, war aus dem zum grossen Theil aus Cellulose bestehenden Rückstand auf keine Weise mehr Gummi zu extrahiren. Der er-

¹⁾ Ann. d. Chem. 193, S. 324.

wähnte Rückstand lieferte dagegen bei anhaltendem Kochen mit Wasser am Rückflusskühler oder unter Druck das zweite, durch die Jodreaction charakterisirte lösliche Kohlehydrat.

Damit waren die Wege zur Darstellung der Kohlehydrate der Hefe gegeben.

I. Das Hefegummi.

Darstellung: 500 g möglichst amylnumfreie Presshefe¹⁾ werden mit 5 L Wasser, in welchem vorher 150 g Kalihydrat gelöst sind, unter gutem Umrühren zum beginnenden Sieden erhitzt und etwa eine halbe Stunde in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit sammt dem Niederschlag in einen Cylinder gebracht und bis zum nächsten Tage stehen gelassen, dann die Lösung soweit als thunlich vom Niederschlag abgehebert und, wenn es nöthig sein sollte, filtrirt. Zweckmässig übergiesst man den Niederschlag noch einmal mit etwas Wasser und hebert auch dieses ab. Die vereinigten alkalischen Lösungen versetzt man unter gutem Umrühren mit 750 ccm Fehling'scher Kupferlösung²⁾ und erhitzt die anfangs violette Lösung (Biuret-Reaction durch das in der Lösung vorhandene Pepton) in einer Schale auf dem Wasserbad, ohne sie irgendwie umzurühren. Sehr bald scheidet sich die Gummi-Kupferverbindung als zäher, bläulich-weisser Klumpen, häufig in Ringform, aus. Sobald dieses geschehen, nimmt man den Klumpen aus der Flüssigkeit heraus — setzt man die Erhitzung weiter fort, so nimmt die Consistenz desselben bedeutend zu, für die weitere Bearbeitung ist dieses nicht zweckmässig — spült ihn in einer Schale einige Mal mit Wasser ab, knetet ihn noch etwas mit Wasser durch, verreibt dann in der Reibschale unter allmählichem Auftropfen von wenig Salzsäure. Die erhaltene trübe Lösung, welche keine blauen Partikelchen mehr enthalten darf, wird ohne zu filtriren mit dem 3—4fachen Volumen 90proc. Alkohol versetzt, der Alkohol von dem ausgefällten Gummi, sobald dieses angeht, abgegossen. Das Gummi in demselben Becherglas nochmals in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt, dann mit Alkohol absolut. und Aether entwässert bezw. entfettet.

Zur Reinigung löst man das Gummi in dem Verhältniss von 1:25 in Wasser, filtrirt. Die Filtration erfolgt sehr schnell und liefert ein leicht gelblich gefärbtes, völlig klares Filtrat, welches wohl stets eine minimale Spur Kupfer enthält. Dasselbe wird mit einem oder einigen Tropfen Salzsäure versetzt, dann in mindestens das

¹⁾ Dieselbe hat im Mittel ca. 29 pCt. Trockensubstanz. — Geht man von frischer Bierhefe aus, so ist in einer Probe der Wassergehalt zu bestimmen und die Verhältnisse entsprechend zu modificiren, kleine Abweichungen sind natürlich ohne Belang.

²⁾ Die Lösung braucht natürlich nur ungezährt zu sein.

7fache Volumen Alkohol absolut. unter starkem Umrühren in dünnem Strahl eingegossen, der Niederschlag, sobald er sich abgesetzt hat, abfiltrirt und zuerst mit gewöhnlichem Alkohol, dann mit Alkohol absolut., dann mit Aether gewaschen. Zweckmässig lässt man das Gummi noch einige Zeit in einem verschlossenen Gefäss unter Aether stehen und filtrirt schliesslich ab. Den anhängenden Aether kann man durch Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure oder, was vielleicht vorzuziehen ist, durch schnelles Verreiben in einer glasirten Reibschale entfernen¹⁾.

Eigenschaften. So dargestellt bildet das Gummi ein weisses, staubiges, äusserst feines, aschefreies oder so gut wie völlig aschefreies Pulver, welches sich reichlich und beim Erwärmen mit grosser Leichtigkeit und klar in Wasser löst. Es ist nicht merklich hygroskopisch, zeigt diese Eigenschaft dagegen in hohem Grade, wenn es noch ätherfeucht ist. Schüttet man z. B. das noch ätherfeuchte Präparat vom Filter ab und lässt das Filter dann an der Luft liegen, so wandelt sich das am Filter noch hängende Gummi in glasige harte Massen um.

Die Zusammensetzung des bei 110⁰ getrockneten Präparates — Gewichtskonstanz tritt sehr schnell ein — ist C₁₂H₂₂O₁₁; gefunden 42.12 pCt. C, 6.48 pCt. H. Die Formel erfordert 42.10 pCt. C und 6.43 pCt. H. Dieselbe Zusammensetzung fand O. Loew für seinen »Pilzschleim« aus Hefe²⁾.

Die bei einem Gehalt von mehreren Procent durchaus dünnflüssige, klare und leicht filtrirbare Lösung zeigt in concentrirtem Zustand ein äusserst starkes Klebevermögen und hinterlässt beim Eindampfen eine hellgelbe, schwach durchsichtige, vollständig dem Gummi arabicum gleichende Masse, welche auch nach starkem Erhitzen (bis 130⁰) vollständig und leicht in Wasser löslich ist.

Die Lösung ist stark rechtsdrehend. Nach einer vorläufigen, an einer 1.823 proc. Lösung mit Hülfe eines Laurent'schen Halbschattenapparates bei Natriumlicht ausgeführten Bestimmung beträgt $\alpha_D = 90.1^0$, O. Loew fand + 78⁰.

Verhalten der 1—2 procentigen Gummilösung zu Fällungsreagentien. — Neutrales Bleiacetat: Nichts. — Basisches Bleiacetat: Nichts. — Basisches Bleiacetat + Ammoniak: dicke Gallerte. — Eisenchlorid: Nichts. — Eisenchlorid und Ammoniak: gallertartiger Niederschlag. — Barytwasser: Trübung, dann zäher, klebriger Niederschlag. — Tannin: Nichts. — Fehling'sche Lösung: zäher, sich zusammenballender Niederschlag. — Kupfersulfat und Natron: dicker bläulicher Niederschlag. Besonders bemerkenswerth ist folgendes Verhalten: versetzt

¹⁾ In manchen Fällen wurde das Gummi nochmals an Kupfer gebunden, doch scheint dieses nicht erforderlich zu sein.

²⁾ Ann. d. Chem. 193, 342.

man die Gummilösung mit ammoniakalischer Kupferlösung (Kupfersulfat + Ammoniak), so bleibt sie vollkommen klar, fügt man jetzt etwas Natronlauge oder Kalilauge hinzu, so entsteht sofort ein dicker klumpiger Niederschlag. Dasselbe geschieht natürlich, wenn man die Gummilösung vorher mit Alkali versetzt hat. Hieraus ist mit Wahrscheinlichkeit zu schliessen, dass die Gummikupferverbindung alkali-haltig ist. Die Entscheidung durch die Untersuchung des Niederschlages wird zunächst dadurch vereitelt, dass der Niederschlag beim Auswaschen, noch ehe das Waschwasser schwefelsäurefrei ist, zerfliesst und sich auflöst: die filtrirte Lösung wird durch Natronzusatz gefällt. Die Lösung von 1:1000 wird noch unmittelbar durch alkalische Kupferlösung gefällt. Die Lösung von 1:5000 trübt sich damit beim Erwärmen; enthält die Gummilösung Natron oder Kali, so scheidet sich auch noch bei dieser Verdünnung die Gummikupferverbindung in Flocken aus. — Aehnlich sind die Reactionsgrenzen für Bleiessig und Ammoniak.

So grosse Aehnlichkeit das Hefegummi mit Gummi arabicum hat, so ist es doch leicht davon zu unterscheiden: 1) Eine 1procentige Lösung des Hefegummi giebt, wie erwähnt, mit Fehling'scher Lösung sofort einen dicken Niederschlag, Gummi arabicum¹⁾ in gleicher Concentration nicht, sondern erst nach Zusatz von Natronlauge. 2) Wie ich in gemeinschaftlich mit Dr. C. Schwiening angestellten, demnächst zu publicirenden Versuchen beobachtet habe, werden viele Kohlehydrate, darunter auch Gummi arabicum, durch Phosphorwolframsäure unter gewissen Bedingungen gefällt, resp. getrübt. Versetzt man eine 1procentige Lösung von Gummi arabicum mit dem gleichen Volumen Salzsäure von 1.12 spec. Gew., dann mit 5procentiger Lösung von Phosphorwolframsäure, so trübt sich die Lösung stark (Ueberschuss bewirkt wieder Klärung), Hefegummilösungen bleiben unter allen Umständen klar.

Beim Erhitzen mit Säure geht das Hefegummi in einen reducirenden, gährungsfähigen, schwach rechts drehenden Zucker über. Die Umwandlung erfolgt durch stärkere Säuren sehr leicht und vollständig: kocht man z. B. im Reagensglas ein Gemisch gleicher Volumina Salzsäure von 1.12 spec. Gew. und 2procentiger Gummilösung 1 Minute lang oder versetzt man die 2procentige Gummilösung mit dem halben Volumen concentrirter Schwefelsäure und lässt, ohne weiter zu erhitzen, erkalten, so ist in den Lösungen kein Gummi mehr nachweisbar, sondern nur Zucker. Die Ueberführung irgend grösserer Mengen Gummi in Zucker durch 5procentige Schwefelsäure erfordert dagegen mehrstündiges Kochen. Die nähere Untersuchung des Zuckers steht noch aus.

¹⁾ Wenigstens das mir zur Verfügung stehende Präparat.

Ich bemerke noch, dass sich das Gummi aus frischer obergähriger Hefe und Presshefe ganz gleich verhält, sowie ferner, dass die Tollens'sche Reaction mit Phloroglucin und Salzsäure sowohl bei dem Gummi, als auch bei der aus diesem dargestellten Zuckerlösung gänzlich negativ ausfällt, beide somit frei sind von Kohlenhydraten der Pentose-Reihe.

Der Gehalt der Hefe an Gummi beträgt nach möglichst genau quantitativ ausgeführten Versuchen, bei welchen die Gummilösung sammt der suspendirten Hefe auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, dann ein aliquoter Theil des Filtrats zur Darstellung des Gummis verwandt wurde, im Durchschnitt fast genau 2 pCt. (bei 110° getrocknet) = 6.9 pCt. des Trockenrückstandes, wenn man für die Presshefe 29, pCt. Trockenrückstand zu Grunde legt.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass die Fällung mit Fehling'scher Lösung sich auch sehr gut zur Isolirung des der Xylose zu Grunde liegenden Xylosans, vermuthlich auch anderer Pentosane eignet; so lässt sich aus den alkalischen Auszügen von Stroh das bisher noch nicht rein dargestellte Xylosan leicht darstellen.

91. Christoph Hartmann und Victor Meyer: Ueber die Jodoniumbasen.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Vor Kurzem beschrieben wir eine in Wasser lösliche, stark alkalisch reagirende Base, welcher wir auf Grund der Zusammensetzung ihrer Salze sowie ihres chemischen Verhaltens die Formel $\text{HO} \cdot \text{J} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{J} \end{matrix}$ ertheilten und welche als ein Substitutionsproduct der hypothetischen Base $\text{HO} \cdot \text{JH}_2$ aufzufassen ist. Es war von Interesse, zunächst den einfachsten aromatischen Vertreter dieser neuen Klasse von Basen kennen zu lernen, welcher durch die Formel $\text{HO} \cdot \text{J}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ auszudrücken ist.

Die Darstellung dieser interessanten Base und ihrer Salze, zumal des Jodides, $\text{J} \cdot \text{J}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, (welches letztere als ein Polymeres des Jodbenzols besonderes Interesse erregt), ist uns gelungen. Der Weg, auf welchem wir zur Erreichung unseres Zieles gelangten, ist ein so eigenthümlicher, dass wir denselben kurz mittheilen wollen.

Durch Entjodung der jodreicheren, sehr leicht darstellbaren Base die gesuchte Verbindung zu erhalten, ist uns bisher nicht gelungen. Dagegen begegnete uns das neue, prächtig krystallisirende Jodid beim Arbeiten mit Jodoso- und Jodoverbindungen sehr häufig,