

centiger Natronlauge. Im Verlauf von zwei Tagen scheidet sich aus der hellgelben Flüssigkeit ein Diketon ab, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 149—151° schmilzt.

0.1638 g Sbst.: 0.4954 g CO₂, 0.1127 g H₂O. — 0.1912 g Sbst.: 0.5782 g CO₂, 0.1325 g H₂O.

C₂₂H₂₄O₂. Ber. C 82.50, H 7.50.
Gef. » 82.47, 82.47, » 7.64, 7.70.

Das Diketon ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff und Aceton, schwer löslich in Alkohol, Ligroin, Eisessig und Petroläther.

Das Monoxim, C₂₂H₂₅NO₂, fällt direct aus, wenn man eine frisch bereitete, wässrige Hydroxylaminlösung mit einer vorgewärmten alkoholischen Lösung des Diketons versetzt. Es schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Benzol bei 215—216°.

0.1552 g Sbst.: 0.4471 g CO₂, 0.1048 g H₂O. — 0.1505 g Sbst.: 5.65 cem N (14°, 758 mm).

C₂₂H₂₅NO₂. Ber. C 78.80, H₇7.46, N 4.17.
Gef. » 78.56, » 7.50, » 4.40.

Welche der beiden obigen Formeln diesem Diketon zukommt, haben wir bisher nicht festgestellt. Dagegen haben wir bereits eine grössere Anzahl anderer Derivate gewonnen, deren Beschreibung einer späteren Abhandlung vorbehalten bleiben soll.

Im Uebrigen bemerke ich, dass ich verschiedene andere semi-cyclische 1.5-Diketone nach dieser Methode zu synthetisiren und sie nach mehrfacher Richtung zu untersuchen gedenke.

232. Edmund O. von Lippmann: Ueber den Zucker der Mahwa-Blüthen.

(Eingegangen am 16. April 1902).

Vor längerer Zeit gelangte ich durch Hrn. Apotheker Stendemann zu Altenburg, der eine Reihe von Jahren in Ostindien und Java thätig war, in den Besitz eines Syrups, den er selbst durch Ausziehen frisch abgefallener Mahwa-Blüthen mit Weingeist und allmähliches Eindunsten des Extractes dargestellt hatte. Der Mahwa-Baum (*Bassia latifolia*) ist bekanntlich in Indien und auf den indischen Inseln weit verbreitet; denn sein festes und sehr hartes Holz ist als Nutzholz sehr gesucht, die Früchte dienen zur Nahrung, die Fruchtkerne liefern ein in rohem und aromatisirtem Zustande viel gebrauchtes Fett, und aus den Blüthen brennen die Eingeborenen in primitivster Weise einen Trinkbranntwein, dessen widerlicher Beigeschmack ihn übrigens für Europäer selbst nach mehrfacher Destillation ganz ungeniessbar macht.

Der Mahwa-Baum wirft im Frühjahr seine alten Blätter ab, und bevor sich die neuen entwickeln, erscheinen, meist im März oder April, die ganz ungeheuren Mengen der Blüten, deren fleischige Blätter alsbald abfallen; ein einziger Baum liefert mehrere hundert Kilo Blütenblätter, aus denen bis 60 L Alkohol gewonnen werden können. Die getrockneten Blütenblätter sind bräunlich, sehr süß und von rosinenartigem Geruche, werden in diesem Zustande auch verkauft und exportirt und bilden in manchen Gegenden schon seit vielen Jahrhunderten einen wichtigen Handelsgegenstand¹⁾.

Ueber den Zucker der Mahwa-Blüten liegen einige Angaben von Riche und Rémont²⁾, Klinger und Bujard³⁾, sowie Elworthy⁴⁾ vor, die jedoch anscheinend nur getrocknete Blüten untersuchten; diese ergaben einen hellgelben, etwas Weinsäure und Citronensäure enthaltenden Extract und enthielten bis 60 pCt. eines theilweise krystallinischen und leicht vergährbaren Zuckers, von dem 4—17 pCt. als Rohrzucker angesprochen werden (ohne dass jedoch, wenigstens an den angeführten Stellen, bestimmte Beweise hierfür erbracht wären).

Die mir von Hrn. Steudemann übergebene Probe füllte ein Standgläschen etwa 6 ccm hoch aus; und zwar war im oberen Drittel ein ganz schwach säuerlicher, blassgelber, sehr concentrirter Syrup vorhanden, während sich die beiden unteren von einem einzigen, spiegelklaren, völlig durchsichtigen Stücke krystallisirten Zuckers erfüllt zeigten, das so hart war und den Wandungen so fest anhaftete, dass es nur durch Zerbrechen des Gefässes gewonnen werden konnte. Der gelbliche Syrup enthielt, so weit die geringe Menge dies zu erforschen gestattete, allein Invertzucker, namentlich gelang es auf keine Weise, selbst nicht mit Hülfe der Strontian-Methode, auch nur eine Spur Rohrzucker aus ihm abzuscheiden. Als Rohrzucker wurde hingegen, dem Augenscheine sowie den vorliegenden älteren Untersuchungen nach, der feste, kandisartig krystallisirte Zucker angesehen.

Die nähere Prüfung ergab indessen das überraschende Resultat, dass dieser Zucker kein Rohrzucker war, sondern krystallisirter Invertzucker. Das Vorkommen des Invertzuckers in krystallisirtem Zustande scheint, gemäss einer, wohl nicht in die Literatur übergegangenenen und daher in Vergessenheit gerathenen Stelle, zuerst Pélilot wahrgenommen zu haben (»Recherches sur la nature et les propriétés chimiques des sucres«, Thèse de Chimie, Paris 1838, S. 59), der aber nur die Thatsache erwähnt, ohne nähere

¹⁾ Flückiger u. Hanbury »Pharmacographia« (London 1879), S. 728.

²⁾ Wittstein, »Pharmakognosie des Pflanzenreiches« (Breslau 1882), S. 120.

³⁾ Fittica's Jahresbericht 1887, 2303, 2631.

Angaben zu machen; in neuerer Zeit beobachtete Wiechmann¹⁾, dass concentrirte Invertzucker-Lösungen, am besten schwach saure, manchmal fast vollständig krystallisiren und dabei zuweilen u. a. auch Nadelchen ergeben, die Glykose und Fructose sehr annähernd im Verhältnisse 1:1 enthalten; dass aber Invertzucker auch in Gestalt grosser, krystallisirter Stücke aufzutreten vermöge, war meines Wissens bisher noch nicht bekannt.

Die völlig klare Zuckermaße lenkte in festem Zustande das polarisirte Licht nicht ab, war wasserfrei und konnte im Wassertrockenschranke unverändert bis 100° erwärmt werden. Die spec. Gewichte der 10-, 20- und 25-procentigen wässrigen Lösungen, gemäss Chancel's Angaben bestimmt, betruhen 1.0499, 1.0852 und 1.1086, die specifischen Drehungen dieser Lösungen ergaben $\alpha_D^{20} = -20.019^{\circ}$, -20.291° und -20.466° , also Werthe, die sehr gut mit jenen, die Chancel bezw. Gubbe für reinen Invertzucker ermittelten, übereinstimmen. Durch Brauereihefe wurde der Zucker vollkommen vergohren, und zwar gaben 100 Theile 48.02 Th. Alkohol und 46.04 Th. Kohlensäure; nach der Methode Maquenne's lieferte 1 g des Zuckers 0.74 g Glykosazon, ferner entsprachen 90, 130 und 140 Milligrammen desselben 170.4, 240.4 und 258.9 mg metallischen Kupfers, was mit den Zahlen der Wein'schen (nach Meissl's Formel berechneten) Tabelle gut übereinstimmt. An der Identität mit Invertzucker ist also nicht zu zweifeln, doch wurde zum Ueberflusse noch eine Analyse ausgeführt, die 39.89 pCt. C, 6.73 pCt. H und 53.38 pCt. O ergab, während sich für $C_6H_{12}O_6$ 40.00 pCt. C, 6.67 pCt. H, 53.33 pCt. O berechnen.

Die Frage, ob die Mahwa-Blüthen im ursprünglichen Zustande nicht dennoch mehr oder weniger Rohrzucker enthalten, wie dies auch die eingangs erwähnten Analysen angeben, könnte wohl nur durch Untersuchungen an Ort und Stelle entschieden werden, denn es erscheint keineswegs ausgeschlossen, dass eine Inversion durch Säuren oder Enzyme schon während jenes Zeitraumes stattfindet, der vom Augenblicke des Aufblühens bis zu dem des Abfallens und Einsammelns der Blumenblätter verstrich.

¹⁾ Im Fachblatte »The Sugar Cane« (Manchester), 28, 412. — Mitscherlich (1841), und später Zulkowski und Poda, sprechen nur von amorphem, festem Invertzucker (s. meine »Chemie der Zuckerarten« 1895, 497).

²⁾ Compt. rend. 112, 799.