

455. **Edmund O. von Lippmann: Über Vorkommen von Trehalose, Vanillin und *d*-Sorbit.**

(Eingegangen am 25. November 1912.)

1. Über ein Vorkommen von Trehalose.

Nach Eintritt eines plötzlichen, jedoch ziemlich rasch vorübergehenden Frostes, der für den Monat Juli von ungewöhnlicher Schärfe war, zeigten die in Blüte stehenden Binsen an einigen geschützten Stellen der Almen oberhalb Davos-Dorf eine eigentümliche Erscheinung: wo sie nämlich gegen neun Uhr vormittags noch im Schatten standen, hingen an den Blüten kleine Körnchen, etwa von der Größe des Hanfsamens, die den Eindruck ausgeschwitzter und in ursprünglicher Gestalt erstarrter Tröpfchen machten; sie waren beinahe weiß, hart, beim Zerbeißen krachend und schmeckten angenehm und rein süß.

Die Substanz erwies sich als in Wasser leicht und fast klar löslich, krystallisierte aber aus der wäßrigen Flüssigkeit nicht, auch nicht nach dem Klären mit ein wenig Bleizucker oder Bleiessig; als jedoch die Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht wurde, schied dieser beim Erkalten sogleich helle, glänzende, aber sehr dünne Nadeln ab, die nunmehr auch aus Wasser, wengleich nur unter erheblichem Zeitaufwande, zu gut ausgebildeten und kompakteren kleinen Prismen umkrystallisiert werden konnten. Die Prüfung des rein süß schmeckenden Körpers zeigte, daß es sich um Trehalose handelte: für  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$  berechnen sich 9.52% Krystallwasser (gef. 9.44%), sowie C 42.11 und H 6.43% nach dem Austreiben des Wassers (gef. C 42.32 und H 6.52%); der Schmelzpunkt des Hydrates lag bei  $103^\circ$  und der des weißen, glasigen Anhydrides, nach völligem Entweichen des Krystallwassers (das erst gegen  $130^\circ$  erfolgt), bei  $203^\circ$ ; als Drehungsvermögen einer wäßrigen Lösung des Anhydrids wurde für  $c = 4$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +196^\circ$  ermittelt. Alle diese Zahlen stimmen gut mit den bekannten überein, namentlich auch mit den noch vor kurzem durch Zellner wiederum festgestellten<sup>1)</sup>. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entstand nur Oxalsäure.

Die Binse wurde von Hrn. Dr. E. Neumann, dem vortrefflichen Kenner der Davoser Flora, als *Carex brunescens* bestimmt; daß sie eine Zuckerart enthalte, oder unter Umständen ausschwitze, soll bisher nicht bekannt sein; ein Befallensein durch Mikroben, an das

<sup>1)</sup> M. 32, 1069.

man nach Analogie des Mutterkornes denken könnte, war nicht nachweisbar. Versuche, aus der Binse selbst Trehalose, oder etwa das Trehalum von Scheibler und Mittelmeier<sup>1)</sup> auszuziehen, blieben ergebnislos, doch krystallisierte aus den alkoholischen Auszügen ziemlich viel Mannit, der nach Bourquelot<sup>2)</sup> allerdings in manchen Fällen in naher Beziehung zur Trehalose stehen kann; ob aber ein solcher hier vorliegt, muß dahingestellt bleiben.

## 2. Über ein Vorkommen von Vanillin.

Auf den Höhen, die oberhalb Davos-Dorf gegen die Schatzalp hinziehen, fand ich im vergangenen Sommer an einzelnen Stellen große Mengen einer ungewöhnlich stark nach Vanille duftenden Orchidee; Hr. Dr. E. Neumann bestimmte sie als *Gymnadenia albida*, und teilte mir mit, daß das Vanille-Aroma normalerweise nicht oder kaum beobachtet werde, und seine Entwicklung wohl besonderen Vegetationsverhältnissen verdanken müsse.

Die Blüten wurden in nicht mehr frischem Zustande zerkleinert, wobei der Duft noch merklich zunahm (vielleicht infolge Zerlegung eines Glykosides?), und sodann mit Alkohol und Äther extrahiert; die vorsichtig mit Bleizucker geklärte Lösung ergab, zur Trockne gebracht, eine gelbliche salbenartige Masse von feinstem Wohlgeruche, die mit kleinen, zur Lösung des Ganzen unzureichenden Mengen Äther und weiterhin mit Ligroin erschöpft wurde. Zwei der letzteren Fraktionen lieferten beim Erkalten der heißen Flüssigkeit ohne weiteres schöne Nadeln, während die übrigen, ebenso stark riechenden, auch nach längerem Stehen nicht krystallisierten.

Die Nadeln waren glänzend weiß, schmolzen bei 82° und sublimierten z. T. unzersetzt; die Lösung gab mit Eisenchlorid schöne Blaufärbung. Die charakteristische Bariumverbindung  $(C_8H_7O_3)_2Ba$  zeigte einen Gehalt von Ba 31.31% (ber. 31.27%).

Mit der Orchidee *Nigritella suaveolens*, in deren Blüten ich vor achtzehn Jahren gleichfalls Vanillin nachwies<sup>3)</sup>, ist *Gymnadenia albida* nicht näher verwandt.

## 3. Über ein Vorkommen von *d*-Sorbit.

Während des sehr feuchten Sommers eines der letzten Jahre wuchsen in den Wäldern um Kissingen vielerlei Pilze in staunenerregenden, seit Dezennien nicht beobachteten Mengen und erreichten

<sup>1)</sup> B. 26, 1331 [1893].

<sup>2)</sup> S. meine »Chemie der Zuckerarten« 1904, S. 1428.

<sup>3)</sup> B. 27, 3409 [1894].

dabei zuweilen auch ganz ungewöhnliche Dimensionen, so z. B. kamen Dessertteller-große Exemplare einer Varietät vor, die, nach freundlicher Auskunft des Hrn. Apothekenbesitzers Dr. E. Kraft in Kissingen, als Abart des *Boletus bovinus* zu bezeichnen ist. Bald nach Wiedereintritt sonnigen Wetters fand ich am frühen Morgen eine Anzahl von Hüten dieses Pilzes, die anscheinend am Vorabend ein Spaziergänger am Waldesrande abgeschlagen und auf den sandigen Fußweg hinausgeworfen hatte; sie waren bereits stark zusammengetrocknet und verrunzelt, zogen aber die Aufmerksamkeit dadurch auf sich, daß ihre obere Fläche wie mit einem glitzernden Gitternetz einer krystallinischen Substanz überkleidet erschien; diese bildete teils haarfeine, teils gröbere (bis nadeldicke) spröde Fäden, die sich mittels einer dünnen Messerklinge zumeist unschwer von der eingeschrumpften Unterlage ablösen ließen.

Die Substanz war leicht löslich in Wasser, gut löslich in heißem Alkohol, und krystallisierte aus diesem beim Erkalten (über Nacht) in Gruppen weißer, glänzender, hübsch ausgebildeter Nadelchen von süßlichem Geschmack; ähnliche Nadeln schossen aber auch aus wäßriger Lösung an. Lufttrocken zeigte der Körper die Zusammensetzung  $C_6H_{14}O_6 + H_2O$ , die theoretisch 9% Krystallwasser erfordert (gef. 8.88%), sowie (für den wasserfreien Rest) C 39.56 und H 7.69% (gef. C 39.45 und H 7.82%); das Anhydrid schmolz, nicht ganz scharf, bei etwa 107°, das Hydrat, je nach der Art des Erhitzens, innerhalb ziemlich weiter Grenzen zwischen 60° und 75°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstand keine Schleimsäure, Reduktionsvermögen war nicht vorhanden, und beim Erhitzen mit Alkali trat keine Bräunung ein. Nach allen diesen Eigenschaften war die Substanz als *d*-Sorbit anzusprechen, der nach den Erfahrungen sämtlicher Beobachter nicht leicht gleichmäßig zu entwässern ist, und daher auch häufig Differenzen betreffs des Schmelzpunktes zeigt; im vorliegenden Falle hat sich offenbar das Hydrat mit 1 Mol. Krystallwasser ausgeschieden, das schon Tollens und Hitzemann beschrieben<sup>1)</sup>, das ich aber 1892, bei der Isolierung von Sorbit aus Rückständen der Zuckerfabrikation, nicht erhalten hatte<sup>2)</sup>. Das Drehungsvermögen ergab sich, in Gegenwart von Borax und unter genau denselben Bedingungen wie 1892, zu  $\alpha_D^{20} = +1.52^\circ$ , welche Zahl vollkommen mit der damals ermittelten, zuerst jedoch von E. Fischer festgestellten<sup>3)</sup> übereinstimmt.

<sup>1)</sup> B. 22, 1048 [1889].

<sup>2)</sup> B. 25, 3220 [1892].

<sup>3)</sup> B. 23, 3684 [1890].

Durch Ausziehen der Pilze selbst konnte kein Sorbit und überhaupt kein krystallisierter Körper erhalten werden, auch die mit etwas Bleizucker geklärte alkoholische Lösung ergab nichts Krystallinisches; sie zeigte merkliche Rechtsdrehung, über deren Quelle sich jedoch nichts Näheres angeben läßt. Der  $\alpha$ -Sorbit ist an sich bekanntlich schwach linksdrehend.

#### 456. Paul Horrmann: Über die Pikrotinsäuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. November 1912.)

Bei der Aufspaltung des Pikrotins haben Paul Horrmann und Karl Seydel<sup>1)</sup> gezeigt, daß durch Anlagerung von 1 Mol. Wasser an das Pikrotin,  $C_{15}H_{18}O_7$ , zwei verschiedene einbasische Säuren der Formel  $C_{15}H_{20}O_8$  entstehen. Die eine dieser Säuren mit dem Zersetzungspunkt 258 wurde, da Angelico zwei durch Oxydation des Pikrotins mit Kaliumpermanganat erhaltene Säuren  $C_{15}H_{18}O_8$  mit dem Index  $\alpha$  und  $\beta$  versehen hat, als  $\delta$ -Pikrotinsäure beschrieben.

Angelico gibt in seiner ersten und zweiten Arbeit<sup>2)</sup> an, daß die  $\beta$ -Säure in großer Menge, die  $\alpha$ -Säure nur in kleiner Ausbeute bei der Oxydation sich isolieren läßt, während er in der dritten Abhandlung<sup>3)</sup> die  $\alpha$ -Säure als Hauptprodukt bezeichnet und die  $\beta$ -Säure nicht mehr erwähnt.

Bei der Durchsicht der analytischen Daten<sup>4)</sup> zeigte es sich, daß die gefundenen Wasserstoffwerte reichlich hoch und daß außerdem Angelico verschiedene Irrtümer bei der Berechnung untergelaufen sind. Er gibt der  $\alpha$ -Pikrotinsäure die Formel  $C_{15}H_{18}O_8$ , dem Äthylester  $C_{17}H_{24}O_8$ , während dem Äthylester einer einbasischen Säure  $C_{15}H_{18}O_8$  die Formel  $C_{17}H_{22}O_8$  zukommt. Vergleicht man die für die Formeln  $C_{15}H_{18}O_8$  und  $C_{17}H_{22}O_8$  einerseits,  $C_{15}H_{20}O_8$  und  $C_{17}H_{24}O_8$  andererseits berechneten Zahlen, so weichen zwar die Kohlenstoffwerte nur wenig von einander ab, dagegen differieren die Wasserstoffwerte um 0.5%. Es scheint, als ob Angelico für die berechneten Formeln in beiden Fällen den Kohlenstoffwert der wasserstoffreicheren und den Wasserstoffwert der wasserstoffärmeren Formel zum Vergleich herangezogen hat. Außerdem finden sich bei den gefundenen Werten ebenfalls kleine Fehler in der Berechnung. Es berechnet sich aus der gefundenen Kohlendioxidmenge beim Äthylester 57.4 (Angelico 57.18), für die zweite Analyse des Zersetzungsprodukts der  $\alpha$ -Pikrotinsäure 59.2 (Angelico 58.73).

<sup>1)</sup> B. 45, 3080 [1912].

<sup>2)</sup> G. 36, II, 654 [1907]; 39, I, 302 [1909].

<sup>3)</sup> G. 40, I, 395 [1910].

<sup>4)</sup> G. 40, I, 395–396 [1910].