

Danach sind die Anilide der beiden Phosphornitrilchloride voneinander verschieden. Sie unterscheiden sich nicht nur durch die Molekulargewichts-Bestimmung, sondern auch durch den Schmelzpunkt. Die Schmelzpunkte weichen um 23° voneinander ab. Danach kann keine Rede davon sein, daß die Einwirkung der angegebenen Amine auf Phosphornitrilchloride einen völligen Abbau zu monomeren Stoffen herbeiführt. In einer demnächst erscheinenden Abhandlung werden wir zeigen, daß der Abbau zu Monomeren nur mit Hilfe von tertiären Basen möglich ist.

27. Edmund O. von Lippmann: Kleinere pflanzenchemische Mitteilungen.

(Eingegangen am 10. Dezember 1926.)

1. Rhamnose.

Auf den Schalen einiger Orangen, die durch Zufall lange Zeit an einem trockenen Orte liegen geblieben und stark zusammengeschrumpft waren, hatte sich ein Netz feiner, aber sehr fester, weißer, schön glänzender Krystalle abgeschieden. Die sorgfältig abgelöste und aus Alkohol umkrystallisierte Substanz erwies sich als Rhamnose, $C_6H_{14}O_6$; sie enthielt 39.47% C, 7.75% H, 52.78% O (ber. 39.56, 7.69, 52.75), besaß in wäßriger Lösung bei $c = 2.11$ anfänglich die Rotation $\alpha_D^{20} = -7.50^{\circ}$, nach 2 Stdn. aber $+8.38^{\circ}$, und lieferte ein Phenylosazon in hellgelben Nadeln, das rasch erhitzt bei 222° schmolz und in Pyridin-Lösung für $c = 1.95$ die Drehung $\alpha_D^{20} = +94^{\circ}$ zeigte. Vermutlich entstand die Rhamnose aus Hesperidin, das Hall als Bestandteil von Fleisch und Saft der Orange erwiesen hat¹⁾.

2. Vanillin-Glykosid.

Beim Betreten eines noch jüngeren Buchenwaldes nächst Kissingen in den frühen Morgenstunden, fiel mir an schönen Tagen wiederholt ein unverkennbarer Geruch nach Vanille auf, und ein Forstbeamter teilte mir mit, daß ihm diese Erscheinung wohlbekannt sei; sie mache sich zuweilen jahrelang gar nicht bemerklich, dann aber, aus nicht näher bekannten Ursachen, wieder einmahl ganz deutlich, und am stärksten immer an der vom Sonnenlicht getroffenen Seite. Ein daraufhin vorgenommenes, sorgsames Absuchen erwies die Richtigkeit dieser Beobachtung und ergab, daß an glatten Stellen der sonnen-beschienenen Rinde hin und wieder eine zarte Efflorescenz vorhanden war, die den reinen Geruch des Vanillins zeigte und daher zunächst für solches gehalten wurde. Die Prüfung der mit vieler Mühe gesammelten kleinen Menge der Substanz bewies jedoch, daß sie im wesentlichen nicht Vanillin war, sondern Vanillin-Glykosid; sie bildete, aus sehr wenig Wasser und Weingeist umkrystallisiert, schließlich feine, weiße, fast geruchlose, etwas bitterlich schmeckende Nadeln vom Schmp. 190° , führte 2 Mol. Krystallwasser, die beim Trocknen nächst 100° völlig entwichen, löste sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in starkem Alkohol, gar nicht in Äther, besaß (getrocknet) die Drehung $\alpha_D^{20} = -88.15^{\circ}$ (für $c = 2.22$ in Wasser), enthielt 53.21% C, 5.84% H, 40.95% O (für $C_{14}H_{18}O_8$ ber. 53.50, 5.73, 40.77),

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 1191.

und reduzierte heiße Fehlingsche Lösung; nach Zusatz von Emulsin zur wäßrigen Lösung des Stoffes trat angenehmer Vanille-Geruch auf.

Aus welcher Muttersubstanz das Glykosid entstand, und unter welchen Einflüssen es weiterhin auch freies Vanillin abschied, muß dahingestellt bleiben.

3. Sorbit und Quercit.

An einem Eichenstamme in Kissingen, den man zwecks Fällung mit einer ziemlich tiefen, etwa ein Drittel des Umfanges einnehmenden Kerbe bezeichnet, dann aber aus irgendwelchen Gründen noch stehen gelassen hatte, zeigte sich bei anhaltend äußerst heißem Wetter eine merkwürdige Erscheinung: Oberhalb der Kerbe hatte sich eine sehr dünne krystallinische Kruste feinnadliger Beschaffenheit ausgeschieden, die Kerbe selbst war von einer zähen, gummi-artigen Substanz und einer dicken Pilz- (und Mikroben-?) Vegetation erfüllt, und unterhalb der Kerbe saß, von dem Rindenwulste fast verdeckt, eine dichte Masse ganz anders aussehender, völlig verwachsener, größerer Krystalle.

Aus der wäßrigen Lösung der oberen Kruste ließ sich, nach (leicht verlaufender) Filtration und Klärung mit wenig Bleiacetat und Entfärbungskohle, unschwer eine gut krystallisierende Substanz gewinnen, die als *d*-Sorbit erkannt wurde; sie bildete farblose, lange Nadelchen von süßlichem Geschmack, enthielt 39.38% C, 7.77% H, 52.85% O (ber. für $C_6H_{14}O_6$: 39.56, 7.69; 52.75), schmolz wasser-frei recht scharf bei 112° , löste sich leicht in Wasser und heißem Alkohol, kaum in kaltem Alkohol, zeigte in reiner wäßriger Lösung $\alpha_D^{15} = -1.75^\circ$ ($c = 4.12$), in borax-haltiger aber $+1.52^\circ$, und wirkte nicht reduzierend.

Bedeutend schwieriger war es, ganz im Gegensatz zum äußeren Eindruck, aus der unteren Kruste etwas Faßbares rein abzuscheiden, offenbar infolge Vorhandenseins störender Verunreinigungen; doch führte schließlich die Dialyse zum Ziel, und die gereinigte Lösung lieferte eine Krystallisation gewöhnlichen Quercits, den ich vor Jahren auch schon einmal in einem Eichenstumpfe vorfand²⁾. Er schied sich in gut ausgebildeten, rein süß schmeckenden, klaren Prismen ab, schmolz bei 232° , enthielt 43.85% C, 7.53% H, 48.62% O (für $C_6H_{12}O_5$ ber. 43.90, 7.33, 48.77), löste sich leicht in heißem Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Äther, besaß ein Drehungsvermögen $\alpha_D^{20} = +27.1^\circ$ ($c = 3.85$ in Wasser), war unvergärbbar und nicht reduzierend und lieferte bei der Oxydation mit Salpetersäure etwas Schleimsäure vom Schmp. 222° .

Sehr verlockend wäre die Annahme, daß aus Sorbit, $C_6H_{14}O_6$, unter Wasser-Abspaltung Quercit, $C_6H_{12}O_5$, entstanden sei, etwa unter Mitwirkung eines der von Tschirch vermuteten ringschließenden Enzyme (Kleiasen), deren Existenz freilich Oppenheimer für unwahrscheinlich hält. In dieser Hinsicht erschien die nähere Prüfung des erwähnten Pilzrasens sehr wünschenswert; durch einen unglücklichen Zufall gelangte aber die ihn enthaltende Flasche erst nach fast 14 Tagen an ihre Adresse, und zwar so zertrümmert und mit so beschädigtem und vertrocknetem Inhalt, daß der Empfänger eine erfolgreiche Untersuchung für ausgeschlossen erklärte.

4. Phytosterin.

An zahlreichen Blättern der Zuckerrüben am Rande eines kleinen, bei langem Regenmangel fast vertrockneten Ackerstückes dicht vor Halle,

²⁾ B. 40, 4936 [1907].

machte sich ein im auffallenden Lichte eigentümlich glänzender, abgetropftem weißem Wachse gleichender, dünner Belag bemerklich. Er ließ sich leicht von den Blattflächen abtrennen, erinnerte mich in seinem Äußeren sogleich an das von mir zuerst vor vielen Jahren (1887) aus Rüben isolierte Phytosterin³⁾, — jetzt meist Sitosterin genannt —, und erwies sich auch tatsächlich als mit ihm identisch. Schon beim Behandeln des Belages mit heißem Alkohol, der einen schmierigen Rest zurückließ, ging die Hauptmasse leicht in Lösung und schied sich beim Erkalten krystallinisch ab, viel bessere Krystalle wurden aber aus der Lösung dieser zuerst gewonnenen in Äther oder Chloroform erhalten. Sie bildeten weiße, perlmutter-artig glänzende Blättchen und Nadelchen vom Schmp. 136.5°, enthielten 83.82% C, 12.10% H, 4.08% O (ber. für die derzeit zumeist angenommene Formel $C_{27}H_{46}O$: 83.94, 11.92, 4.14), lösten sich nicht in Wasser, leicht in heißem Alkohol, Äther und Chloroform, und zeigten in letzterer Lösung auf Zusatz von Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure die von Liebermann beschriebene Farbenwandlung von rot über blau ins grünliche; die Rotation betrug $\alpha_D^{20} = -34.2^\circ$ (für $c = 3.5$ in Chloroform), demnach fast genau ebensoviel, wie Landolt seinerzeit für mein damaliges Präparat gefunden hatte. Es lag also zweifellos ein recht reines Phytosterin (Sitosterin) vor.

5. Terephthalsäure.

An einer Waldstraße nächst Oberhof (Thüringen) waren mächtige, zur Abfuhr aufgestapelte Scheite Tannen- und Fichtenholz bis in den Sommer hinein liegen geblieben und hatten größere Mengen Harze ausgeschwitzt, die zum Teil bis an den Straßenrand flossen; längs dieses hatte man eine Anzahl Schotterhaufen gelagert und zur Kontrolle wie üblich mit Kalkmilch übergossen. An manchen Stellen war der Kalk mit dem Harz in Berührung gekommen und wohl auch längere Zeit geblieben, und an einigen von ihnen zeigten sich nach einem tüchtigen Gewitterregen, der alles Lösliche und Lockere abwusch, flache weiße Blättchen mit vereinzelt stark glänzenden und das Licht zurückspiegelnden Flächen. Es glückte, eine genügende Menge zu sammeln und zur Untersuchung zu bringen, und diese erwies das Vorliegen des Calciumsalzes der Terephthalsäure, $C_8H_4O_4Ca + 3H_2O$, mit 21.82% Wasser (ber. 20.93%) und 46.86% C, 2.11% H, 31.33% O, 19.70% Ca (ber. 47.06, 1.96, 31.37, 19.61); das reine Salz krystallisierte in feinen Blättchen und Täfelchen, löste sich nur sehr wenig in kaltem Wasser, und lieferte bei der Zerlegung die freie Säure, deren in bekannter Weise gewonnene farblose Prismen beim Erhitzen auf etwa 300°, ohne zu schmelzen und ohne Anhydrid-Bildung, sublimierten und in kaltem Wasser, sowie in Alkohol und Äther beinahe unlöslich waren.

Jedenfalls entstand die Säure durch allmähliche Oxydation aus irgendeinem Bestandteile des Harzes, wobei die Gegenwart des Kalkes, der sie dann als Calciumsalz festhielt, von vornherein nicht ohne Miteinfluß gewesen sein mag.

6. Melezitose.

In meiner „Geschichte des Zuckers“ (1890) behandelte ich auf S. 59ff. ausführlich die Frage nach dem „Sakcharon“ der Alten, das von vielen Schriftstellern des 1. bis 7. Jahrhunderts n. Chr. als eine Art geronnenen

³⁾ B. 20, 320r [1887].

Honigs beschrieben wird, der in Indien an nicht näher bezeichneten Rohren, oder an deren Blättern und Zweigen, als feste, bröcklige, zerbrechliche Masse abgeschieden werde, und weit weniger süß sei als der unserige. Die so hochverdienten Mitbegründer und langjährigen Leiter der holländischen Versuchsstationen in Java, die HHrn. Dr. Prinsen Geerligs und Dr. Kobus, schenkten auf meine Bitte hin dem Auftreten solcher angeblicher Ausschwitzungen mir jedoch nur zu berichten, daß sie sie beim Zuckerrohr weder selbst jemals sahen, noch in Erfahrung bringen konnten, daß andere Beobachter sie in Java, Ostindien oder auf den Ostindischen Inseln gesehen hätten. Erst gelegentlich der letzten Reise, die Kobus kurz vor seinem nur allzufrühen Tode (1910) nach Europa führte, erzählte er mir, daß an Bambusrohr tatsächlich zuweilen, unter noch unaufgeklärten Umständen, eine etwas süßliche, der Manna ähnliche Masse gefunden werde, von der er mir einige erbsen- bis nußgroße Stücke überbrachte; diese bildeten feste und ziemlich harte, gelbliche bis bräunliche Brocken von gummiartigem Bruch, deren glatte Innenseite noch das Anhaften an den Rohrhalmen bezeugte, gaben schon mit kaltem Wasser eine trübe, von feinen pflanzlichen Fäserchen u. dergl. erfüllte Lösung und schmeckten deutlich süß, wengleich nur schwach und nicht ganz rein. Nach hier nicht weiter zu erörternden Mitteilungen von Hooper waren solche Ausscheidungen an Bambusrohren und anderen Rohrarten (nicht aber an Zuckerrohr!) neuerdings auch zur Kenntnis der Forscher in Ostindien gekommen, und zwar sollen sie zuerst, als etwas ganz Unbekanntes, 1899 wahrgenommen worden sein: sie traten damals bei anhaltender ungewöhnlicher Dürre in erheblichen Mengen auf, wurden von den Eingeborenen infolge der herrschenden Hungersnot gesammelt und verzehrt, und galten bei ihnen (nach einem der üblichen Schlüsse volkstümlicher Logik) als ein „sehr schlechtes Vorzeichen“. Auf eine nur als vorläufige bezeichnete Untersuchung hin gab Hooper der Vermutung Ausdruck, sie beständen aus Rohrzucker oder doch aus einer diesem sehr ähnlichen Zuckerart.

Die wäßrige Lösung der von Kobus übermittelten Brocken ließ sich von dem reichlichen schmierigen Rückstande gut abfiltrieren, mittelst Bleiacetats und Knochenkohle leicht und vollständig entfärben, und auch ohne Schwierigkeit zum Sirup eindicken; doch blieb dieser zähflüssig, auch das Impfen einer Teilprobe mit Rohrzucker bewirkte keine Veränderung, und erst nach langjährigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde anlässlich einer Umräumung entdeckt, daß sich schöne Krystalle einer Substanz abgeschieden hatten, deren Prüfung ergab, daß sie nicht Saccharose sei, sondern Melezitose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 2 H_2O$. Sie bildete farblose, glänzende Nadeln von schwachem, aber rein süßem Geschmack, löste sich leicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, besser in heißem, gar nicht in Äther, führte 2 Mol. Krystallwasser (6.55 %, ber. 6.66 %), die bei sehr allmählichem Trocknen entwichen, ohne daß Zersetzung eintrat, enthielt 42.66 % C, 6.52 % H, 50.82 % O (ber. 42.86, 6.35, 50.79), schmolz wasser-frei bei 155° (nicht ganz scharf), und zeigte die Drehung $\alpha_D^{20} = +88.75^0$ ($c = 6.35$ in Wasser). Bei vollständiger Hydrolyse liefert Melezitose bekanntlich 2 Mol. Glykose und 1 Mol. Fructose, und demgemäß wurde aus der invertierten Lösung auch lediglich Glykosazon erhalten (Schmp. 210°).

Was die Herkunft dieser Melezitose betrifft, so handelt es sich, nach allem, was man weiß⁴⁾, nicht um „Ausschwitzungen“ der Rohre, sondern um Ausscheidungen von Blattläusen, die während trockener (und daher unfruchtbarer) Jahre in geradezu unermeßlichen Mengen auftreten, nach den Beobachtungen von Stobbing die Blattkronen der Rohrpflanzen erfüllen und von oben herab ihre Sekrete ergießen, die sich zu dichten, Honig oder Manna ähnlichen Tropfen vereinigen, zusammenfließen und schließlich unter günstigen Umständen zu festen Gebilden erstarren; welche kaum glaublichen Massen hierbei in Frage kommen, ergibt sich z. B. aus dem Nachweise von Niemann (1904), nach dem schon in unserem Klima eine einzige Blattlaus binnen 24 Stdn. bis 50 Tropfen von je 1 mm Durchmesser abzusondern vermag. Diesen Zusammenhang zwischen den Blattläusen und dem sog. „Honigtau“ erkannte bereits Leeuwenhoek (1632–1723), doch geriet er später wieder in Vergessenheit; schon bei den alten Arabern hieß übrigens nach Löw⁵⁾ „man“ (= Manna) sowohl der wachsglänzende Belag auf Pflanzenblättern, als die Blattlaus. Melezitose als Bestandteil der Blattlaus-Sekrete wies 1897 Bondier nach⁶⁾; aus dem von Blattläusen herührenden Honigtau der Linde und Pappel isolierten sie Maquenne, sowie Tanret⁷⁾, aus dem Honig an solchem Tau reicher Gegenden neuerdings auch Hudson und Sherwood⁸⁾, und zwar in ganz beträchtlichen Prozentsätzen.

Auf die Bedeutung obiger Tatsachen für die „Sakcharon“-Frage braucht nicht erst hingewiesen zu werden; nähere Erörterungen sollen an anderer Stelle folgen.

28. Géza Zemplén und Dionys Kiss: Abbau der *d*-Glykose und der α -*d*-Glykoheptose.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1926.)

In der Monose-Reihe kennt man nach den Angaben der Literatur fünf Methoden, die beim Abbau der einfachen Zucker bisher benutzt worden sind. Die älteste ist diejenige von Wohl¹⁾; sie beruht auf der Überführung der freien Zucker mit Hydroxylamin in Oxime und Umwandlung der letzteren in acetylierte Nitrile mit Hilfe von Essigsäure-anhydrid und wasser-freiem Natriumacetat. Die so gewonnenen acetylierten Nitrile werden dann mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung behandelt, wobei die Nitrilgruppe als Cyansilber abgespalten wird. Bei der Reaktion des Pentaacetyl-glykonsäure-nitrils entsteht als Zwischenprodukt eine noch wenig untersuchte, von Wohl als Diacetamidverbindung der *d*-Arabinose betrachtete Verbindung, die erst bei der Säure-Hydrolyse die gewünschte *d*-Arabinose ergibt.

Die zweite Methode zum Abbau der Monosen stammt von O. Ruff²⁾. Bei dieser werden die Zucker mit Hilfe von Brom zu den einbasischen Säuren oxydiert und letztere dann in Form der Calciumsalze mit Wasserstoffsperoxyd

⁴⁾ vergl. u. a. Hosseus, Beihefte zu Bd. 30 [1912] d. Botan. Ztrbl., Abt. II.

⁵⁾ Flora 3, 403 (Wien 1914).

⁶⁾ Bull. Assoc. Chimistes 14, 755; s. Chem.-Ztg. 28, 1664.

⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 117, 127; 169, 873.

⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 42, 116.

¹⁾ A. Wohl, B. 26, 730 [1893]. ²⁾ Otto Ruff, B. 32, 553 [1899].