

Über Mannit im Cambialsafte der Fichte.

Von J. Kachler.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1886.)

Wie die Zuckerarten überhaupt, so wurde auch der Mannit als ein häufiger Bestandtheil der verschiedensten Pflanzensäfte aufgefunden, und mögen, bevor die folgenden Versuche beschrieben werden sollen, diejenigen Literaturangaben hier Platz finden, welche sich auf zuckerartige Körper aus Nadelhölzern beziehen.

Berthelot¹ beschreibt eine eigenthümliche Zuckerart, den Pinit $C_6H_{12}O_5$, welchen er aus den Ausschwitzungen einer californischen Fichte (*Pinus Lambertina*) als halbkugelförmige, strahlige Krystallmassen erhalten hatte, die hart, süß, in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich sind, und über 150° schmelzen; specifisches Gewicht 1.52; $(\alpha)_j = +58.6^\circ$; der Pinit ist nicht gährungsfähig und ohne Einwirkung auf eine alkalische Kupferlösung.

Johnson² hat aus den Ausschwitzungen einer Pinusspecies, welche auf den Abhängen der Sierra Nevada wächst, den Fichtenzucker abgetrennt und gefunden, dass er mit dem von Berthelot als Pinit beschriebenen, übereinstimmt.

Weiter hat Rochleder³ in den Nadeln der gewöhnlichen Tanne (*Abies pectinata*) eine eigenthümliche Zuckerart aufgefunden, die er Abiëtit nennt, und von der er angibt, dass sie in ihrem Äusseren viel Ähnlichkeit mit Mannit besitze, sich jedoch davon in den Löslichkeitsverhältnissen und in der Zusammensetzung $C_6H_8O_3$ wesentlich unterscheidet.

¹ Annal. Chim. et Phys. (3) 46, 76; Journ. f. prakt. Chem. 67, 235.

² Sill. Amer. Journ. (2) 22, 6; Journ. f. prakt. Chem. 70, 245.

³ Wiener Akad. 58, 222; Zeitschrift f. Chem. 1868, 728.

Tiemann und Haarmann bemerken in ihrer bekannten Arbeit¹ nur, ohne Näheres anzuführen, dass die ausgeschiedenen Krystalle (Coniferin) „durch Abpressen von dem anhaftenden, eine eigenthümliche Zuckerart, Pinit, enthaltenden Syrup möglichst getrennt“ werden.

Vor mehreren Jahren bot sich die Gelegenheit, grössere Mengen von dem Cambialsafte der gewöhnlichen Fichte oder Rothanne (*Pinus Abies* L. *Abies excelsa* DC.) sammeln zu lassen, um daraus das so interessante Coniferin zu gewinnen. Den gefällten und von den Ästen befreiten Stämmen wurde die Rinde, welche für Zwecke der Gerberei diente, abgezogen und so rasch als möglich der Cambialsaft mittelst kleiner lockerer Leinentücher aufgewischt und letztere öfters in Gefässe ausgepresst. Zwei Arbeiter sammelten auf diese Weise im Monat Juni 1882 von beiläufig 1200 Fichtenstämmen (25 bis 30 Cm. Durchmesser) 72 Liter Saft.

Der trübe und mechanisch verunreinigte Saft wurde nach den Angaben von Tiemann und Haarmann² aufgeköcht und filtrirt; er bildete nun eine vollkommen klare, schwach weingelb gefärbte Flüssigkeit von angenehmen harzartigem Geruche und süsslichem, etwas zusammenziehendem Geschmack; die Dichte betrug 1.025 bei 15° C. Verschiedener Umstände halber blieb der Saft in diesem Zustande etwa fünf Wochen in verschlossenen Flaschen im Keller stehen und wurde erst nach dieser Zeit abgedampft. Beim Öffnen der Flaschen zeigte sich, dass Kohlensäure gebildet war und der etwas dunkler gefärbte Saft eine schleimige Consistenz angenommen und eine geringe Menge eines weisslichen pulverigen Körpers abgesetzt hatte. Während des Eindampfens auf dem Wasserbade wurde die Flüssigkeit immer dunkler und schied fortwährend braune harzige Häute aus, die einen nicht unangenehmen, an Vanille erinnernden Geruch zeigten.

Nachdem vier Fünftel des Volumens verdunstet waren, blieb eine trübe, dicke, dunkelbraune Flüssigkeit zurück, welche einer

¹ Berl. Ber. 1874, 609.

² Berl. Ber. 1874, 609.

gewöhnlichen Rübenmelasse an Geruch und Geschmack sehr ähnlich war. Erst nach beinahe einjährigem Stehen hatten sich nadelförmige Krystalle ausgeschieden, die jedoch nur mit grossen Schwierigkeiten und Verlusten durch Abseihen, Absaugen, Pressen etc. von der dicken Mutterlange getrennt werden konnten. Schon bei dem ersten Reinigungsversuche, Umkrystallisiren aus Wasser, worin diese krystallinische Substanz leicht löslich war, ergab sich, dass dieselbe kein Coniferin, sondern ein zuckerartiger Körper sei.

Durch fortgesetztes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle und schliesslich durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gelang es, 155 Grm. ziemlich farbloser, aus feinen, glänzenden Nadeln bestehender Substanz zu gewinnen. Zur näheren Untersuchung wurden 50 Grm. derselben in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von viel Alkohol, in welchem der fragliche Körper schwerer löslich ist, zum grössten Theile in Gestalt feiner, farbloser, verfilzter Nadeln gefällt, die abgesaugt und mit wenig verdünntem Alkohol gewaschen wurden. Bei dem darauffolgenden Lösen in wenig Wasser und langsamem Verdunsten erhielt man farblose, nadelförmige oder prismatische Krystalle, die sich in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung als Mannit $C_6H_{14}O_6$ erwiesen.

Die Krystalle sind ziemlich hart, luftbeständig, verlieren selbst im Vacuum über Schwefelsäure und bei $100^\circ C.$ nichts von ihrem Gewichte; sie besitzen einen süssen Geschmack und schmelzen im Capillarröhrchen bei $165\text{--}166^\circ C.$; die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz schmilzt bei $166^\circ C.$ und erstarrt krystallinisch; sie sind in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Äther unlöslich, dagegen in kochendem Alkohol gut löslich. Die wässrige Lösung bleibt beim Kochen mit concentrirter Salzsäure klar und verändert eine alkalische Kupferlösung selbst beim Kochen nicht merklich; ferner wurde eine ziemlich concentrirte Lösung der Substanz als optisch inactiv gefunden.

Bei der damit vorgenommenen Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

- I. 0·3169 Grm. bei 100° getrockneter, aus Wasser krystallisirter Substanz gaben 0·4564 Grm. Kohlensäure und 0·2222 Grm. Wasser.

II. 0·3955 Grm. aus einer concentrirten wässrigen Lösung durch Alkohol gefällter Substanz, die durch zwei Tage im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war, lieferten 0·5732 Grm. Kohlensäure und 0·2730 Grm. Wasser.

	Mannit $C_6H_{14}O_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	39·56	39·28	39·52
H	7·69	7·79	7·67

Herr Hofrath Prof. v. Zepharovich hatte die Güte, diese Substanz auch noch krystallographisch zu untersuchen und mit Mannitkrystallen aus der Sammlung des hiesigen Laboratoriums zu vergleichen, wobei er vollständige Übereinstimmung constatirte. Bei dieser Untersuchung ergab sich jedoch, dass die seinerzeit von Schabus¹ in dieser Richtung gemachten Angaben etwas differiren. Durch die Freundlichkeit des Herrn Regierungsrathes Prof. Bauer erhielt ich zum Vergleiche eine Probe Mannitkrystalle aus der Sammlung seines Laboratoriums an der k. k. technischen Hochschule, welche im Schmelzpunkte (166° C.), sowie der Zusammensetzung mit meiner Substanz übereinstimmte und in krystallographischer Hinsicht jedoch vollständig mit den Beobachtungen von Schabus übereinkam.

0·5563 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·8080 Grm. Kohlensäure und 0·3878 Grm. Wasser.

	Mannit	Gefunden
C	39·56	39·61
H	7·67	7·74

Es hat nun den Anschein, als ob dem Mannit die Eigenschaft zukäme, in zwei verschiedenen, allerdings ähnlichen Formen zu krystallisiren, und wird Herr Hofrath v. Zepharovich die näheren Daten am geeigneten Orte mittheilen.

¹ Bestimmung der Krystallgestalten in chemischen Laboratorien erzeugter Producte, von J. Schabus. Wien 1885. Jahresbericht f. Chem. 1854, 627.

Um die Identität der aus dem Fichtencambialsafte gewonnenen Zuckerart mit dem Mannit weiterhin darzuthun, wurde aus einer Partie des ersteren nach den Angaben von Strecker¹ Nitromannit dargestellt. Es wurden feine, wollige, seidengläuzende Nadeln erhalten, welche im Capillarrohr bei 110—111° C. schmelzen und weiter erhitzt sich rasch zersetzen und alle übrigen Eigenschaften des Nitromannites besitzen. Da die Literaturangaben über den Schmelzpunkt des Nitromannits ziemlich weit auseinandergehen, indem er nach Béchamps² bei 68—72° C. schmelzen und bei 90° sich zersetzen soll, während Tichanowitsch³ beobachtet, dass derselbe sich im feuchten Zustande gegen 100°, im trockenem erst gegen 120° zersetze, so wurde aus einer grösseren Menge Mannit aus der Laboratoriumssammlung Nitromannit nach Strecker dargestellt und gefunden, dass der Schmelzpunkt sehr von der Reinheit und besonders von dem Trockenheitsgrade des Präparates abhängig ist. Lufttrockener Nitromannit schmilzt meist gegen 100—101° C.; bei neuerlichem Schmelzen schon bei 75—80° C. Dagegen zeigt mehrmals umkrystallisirter, aus feinen Nadeln bestehender Nitromannit nach längerem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure in ein Capillarröhrchen eingefüllt, immer den Schmelzpunkt von 110—111° C.; nach dem Erkalten erstarrt er strahlig krystallinisch.

Bei der Behandlung der aus dem eingedampften Cambialsafte abgetrennten Krystallmasse (hauptsächlich Mannit) mit Wasser, blieb ein gelblich gefärbtes, schweres, sandiges Pulver (circa 45 Grm.) zurück, das selbst in heissem Wasser sich nicht löste und bei näherer Untersuchung sich als eine Verbindung von Manganoxydul, Magnesia und Oxalsäure erwies. Erst beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wurde es in Lösung gebracht und konnte die Oxalsäure durch öfteres Ausschütteln mit Äther abgetrennt und durch ihren Schmelzpunkt, ihre Reactionen etc. identificirt werden. Die saure Lösung enthielt

¹ Annal. Chem. und Pharm. 73, 59.

² Compt. rend. 51, 258.

³ Zeitschr. f. Chem. 1864, 482.

das Manganoxydul und die Magnesia in ziemlich gleichen Mengen.

Die oben erwähnte melassenartige Mutterlauge ist dunkelbraun und sehr süß von Geschmack; sie reducirt eine alkalische Kupferlösung in hohem Grade, so dass wahrscheinlich ist, es sei eine ziemliche Menge Traubenzucker vorhanden. Bei dem Umstande, dass gar kein Coniferin erhalten wurde, ist wohl anzunehmen, dass sich dasselbe bei dem längeren Stehen des Cambialsaftes vor dem Eindampfen in die beobachteten harzigen Körper und in Traubenzucker zersetzt hat.

Im Jahre 1884 wurde abermals, und zwar ebensoviele Cambialsaft von Fichtenstämmen gesammelt; der durch Aufkochen und Filtriren geklärte Saft jedoch sofort auf dem Wasserbade eingedunstet. Nach zwei Wochen hatte sich eine ziemliche Menge kleiner kugelige Aggregate von feinen Nadeln abgeschieden, die von der braunen Mutterlauge getrennt und aus heissem Wasser umkrystallisirt, etwa 200 Grm. Coniferin lieferten. Auch hier blieb bei der Behandlung mit Wasser die oben erwähnte eigenthümliche Verbindung der Oxalsäure mit Mangan und Magnesia zurück.

Die Mutterlauge reducirt eine alkalische Kupferlösung in viel geringerem Grade als die erstere, woraus geschlossen werden könnte, dass der Traubenzucker, wenn nicht ganz, so doch zum grössten Theile durch Zerlegung des Coniferins entsteht und im Cambialsafte neben Coniferin Mannit, und neben anderen Salzen Oxalate von Mangan und Magnesia enthalten sind, wenn nicht, was auch möglich wäre, der Mannit erst durch einen Gährungsprocess aus dem Traubenzucker gebildet wird.
