

Zur Kenntniss des Vogelbeersaftes und der Bildung der Sorbose

(I. Mittheilung)

von

August Freund.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. December 1890.)

Seit Pelouze im Jahre 1852 die Sorbose (Sorbin) aus dem Vogelbeersafte erhalten hat, haben verschiedene Chemiker mit wechselndem Erfolge versucht, diese interessante Zuckerart darzustellen.

Byschl gelang dies nicht und ebenso wenig Boussingault, welcher letzterer dagegen den sechsatomigen Alkohol, Sorbit, erhielt.

Bis auf die neueste Zeit blieb es unentschieden, ob die Sorbose in den Vogelbeeren bereits fertig enthalten sei oder aber aus anderen Bestandtheilen derselben, unter nicht näher bekannten Bedingungen, während des monatelangen Stehens des Saftes erst gebildet werde.

Delffs war der Ansicht, dass die Sorbose nicht als solche in den Vogelbeeren enthalten sei, sondern aus der darin enthaltenen Äpfelsäure unter dem Einflusse des durch Gährung des Traubenzuckers entstehenden Äthylalkohols gebildet werde. Um über diese Frage womöglich Aufschluss zu erhalten, habe ich im Jahre 1878 eine grössere Partie (103 kg) Vogelbeeren in Arbeit genommen.

Die zu Anfang October gesammelten Früchte wurden ausgepresst und so circa 51 l Saft gewonnen. Die Hauptmenge hiervon wurde der Vorschrift Pelouze's gemäss ohne Weiteres in offenen Gefässen auf 13 Monate hingestellt. Ein Theil des Saftes wurde nach Beendigung der alkoholischen Gährung durch

Destillation vom Alkohol befreit, hierauf mit Wasser auf das ursprüngliche Volum gebracht und dann ebenfalls auf 13 Monate sich selbst überlassen.

Ein dritter Theil sollte dazu dienen, um in anderer Weise allenfalls fertig gebildete Sorbose daraus zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurde der Saft zunächst mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, vom Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit Bleiessig so lange versetzt, als hierdurch noch ein Niederschlag entstand, dann wurde aus der vom Bleiniederschlag getrennten Flüssigkeit der Bleiüberschuss theils durch H_2S , theils durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure ausgefällt und die entbleiten, lichtgelb gefärbten Filtrate entweder in mässiger Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Recipienten einer Luftpumpe über Schwefelsäure bis zur Syrupconsistenz eingedunstet. Ein kleiner Theil des Saftes endlich wurde nach Beendigung der alkoholischen Gärung ohne Weiteres zur Syrupconsistenz gebracht.

Als selbst nach monatelangem Stehen in keiner dieser syrupösen Flüssigkeiten eine Ausscheidung von Sorbosekrystallen bemerkbar war, wurde versucht, aus denselben durch Auskochen mit Holzgeist, Alkohol und Aceton etwas Krystallinisches zu gewinnen. Allein auch hiedurch konnte keine Sorbose erhalten werden. Aus 99% igem heissem Alkohol wurden zwar kugelige, opalisirende Ausscheidungen beobachtet, ähnlich wie dies Bousingault für Sorbit angibt, allein dieselben aus Wasser in den für Sorbit angegebenen perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirt zu erhalten, wollte nicht gelingen.

Wurden die erwähnten Ausscheidungen nach dem Abgiessen des Alkohols an der Luft belassen, so zerflossen sie zu einer syrupösen Flüssigkeit, brachte man sie jedoch sofort nach Entfernung des überstehenden Alkohols unter Glasglocken neben Schwefelsäure, so trockneten dieselben zu weissen harten Massen, welche sich leicht zerreiben liessen und dann an der Luft nicht mehr zerflossen.

Aus syrupdicken Lösungen derselben in Wasser schieden sich kugelige, durchscheinende, gallertartige Massen aus, an denen auch unter dem Mikroskop nichts Krystallinisches bemerkbar war.

In ähnlicher Weise verhielten sich die Syrupe aus rohem Saft, und da auch durch Dialyse weder aus dem mit Kalk und Bleiessig gereinigten, noch aus dem rohen Saft Krystalle der so leicht krystallisirenden Sorbose zu erhalten waren, so konnte wohl als entschieden angenommen werden, dass die Sorbose als solche in den reifen Vogelbeeren nicht enthalten ist.

Mittlerweile hatte der andere Saft nach Vorschrift 13 Monate gestanden und wurde deshalb aus jeder Flasche eine kleine Quantität, 100—200 cm^3 zur Syrupeconsistenz eingedampft.

Es zeigte sich, dass nur der Inhalt einer Flasche, in welcher nicht direct aus den Vogelbeeren gepresster Saft, sondern ein aus den Pressrückständen bereiteter Aufguss¹ enthalten war, Sorbose enthielt, welche sofort nach Abkühlung der syrupdicken Flüssigkeit herauszukrystallisiren begann.

In den eingedampften Proben aller übrigen Flaschen schieden sich selbst nach wochenlangem Stehen keine Krystalle aus, auch dann nicht, als in dieselben einige Kryställchen Sorbose eingeführt wurden. Dieses auffallende Verhalten konnte einerseits von der verschiedenen Concentration des direct aus den Früchten ausgepressten Saftes und des aus den Pressrückständen bereiteten Aufgusses herrühren — ersterer hatte ein specifisches Gewicht 1·125, letzterer 1·09 — andererseits aber auch dem Mangel des entsprechenden Fermentes zugeschrieben werden.

Es wurde deshalb ein Theil des Saftes mit Wasser so lange verdünnt, bis er ein specifisches Gewicht 1·09 zeigte, und von diesem verdünnten Saft wurde eine Hälfte, versetzt mit etwas Bodensatz aus der Flasche, in welcher Sorbose entstanden war, die andere ohne solchen Zusatz bis auf Weiteres stehen gelassen.

Nach sechs Monaten war in beiden Hälften des verdünnten Saftes ziemlich reichlich Sorbose vorhanden, während in den anderen Flaschen theils gar keine Sorbose enthalten war, theils aber nur in sehr geringer Menge. Es war somit entschieden, dass

¹ Um mich zu überzeugen, ob in den reifen Vogelbeeren Parasorbin-säure noch enthalten sei, wurden die Pressrückstände einer Destillation mittelst eingeleitetem Wasserdampf unterworfen. Der Inhalt der Destillir-blase wurde dann durch Leinwand gepresst und der so erhaltene Aufguss (circa 23 l) in einer Flasche stehen gelassen.

eine Verdünnung des Saftes für das Entstehen von Sorbose vortheilhaft ist.

Jetzt wurden die anderen Säfte ebenfalls entsprechend verdünnt und auch die syrupdicken Eindampfrückstände des mit Kalk und Bleiessig gereinigten Saftes in Lösung gebracht.

In allen war dann nach abermaligem mehrere Monate langem Stehen Sorbose vorhanden.

Da einerseits aus Saft, welcher nach Beendigung der gleich zu Anfang eintretenden alkoholischen Gährung von Alkohol befreit war und andererseits auch aus solchem, welcher mit Kalk und Bleiessig gereinigt war, somit keine oder doch nur minimale Mengen Äpfelsäure enthielt, Sorbose erhalten wurde, so war hierdurch erwiesen, dass die Ansicht von Delffs, wornach die Sorbose aus Äpfelsäure und Alkohol entstehen sollte, auf einem Irrthum beruhe.

Wenn schon der Umstand, dass ich an dem Saft, nachdem die erste alkoholische Gährung vorüber war, keine weitere Gährung beobachten konnte, auf einen Oxydationsprocess hinwies, so wurde ich in dieser Ansicht durch nachfolgende Beobachtung gestärkt.

Im December 1879 wurde der in einer Flasche zurückgebliebene Satz eines Saftes, welcher circa 14 Monate gestanden hatte, filtrirt und eingedampft.

Da bis Februar 1880 in diesem Eindampfrückstande, welcher 1·45 *kg* wog und die Consistenz eines dicken Syrups hatte, keine Abscheidung von Sorbose bemerkbar war, so wurde er in Wasser gelöst und die Lösung, welche ein specifisches Gewicht von 1·09 zeigte, in einer zur Hälfte damit gefüllten offenen Flasche stehen gelassen. Nach kurzer Zeit bildete sich auf der Oberfläche dieser Flüssigkeit eine dicke Lage von Schimmelpilz. Am 10. October wurde diese Flüssigkeit filtrirt und aus einer Retorte etwa 1 *l* davon abdestillirt. Aus dem schwach sauren Destillate konnte nur eine geringe Quantität einer alkoholischen Flüssigkeit abgeschieden werden. Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit wurde hierauf im Wasserbade zur Syrupeconsistenz eingedampft.

Der Eindampfrückstand wog jetzt nur 1006 *g* (444 *g* weniger als zu Anfang). Der Gewichtsverlust betrug somit circa 30%.

Dieser Abdampfrückstand ergab 296 *g* roher Sorbose.

Die von dieser letzteren abgepresste syrupdicke Flüssigkeit, 710 *g* betragend, wurde in Wasser bis zu 2 *l* gelöst und abermals in einer offenen Flasche hingestellt.

Bis August 1881 war eine neue Quantität (90 *g*) Sorbose entstanden und der Abdampfrückstand wog jetzt 582 *g*; der abermalige Gewichtsverlust betrug somit 18%.

Mit der Bildung von Sorbose war demnach eine Oxydation der organischen Substanz verbunden und aller Wahrscheinlichkeit nach auch die Sorbose selbst das Product einer Oxydation.

Da die Sorbose von dem Sorbit sich um ein Minus von zwei Atomen Wasserstoff unterscheidet, so lag die Vermuthung nahe, dass dieselbe durch Oxydation dieses letzteren entstehe.

Im Herbst 1880 habe ich eine neue Quantität Vogelbeeren sammeln lassen, um dieselben einerseits auf Sorbose, anderseits auf Sorbit zu verarbeiten und diesen letzteren dann gewöhnlichen Oxydationsmitteln zu unterwerfen.

Nachdem bereits eine grössere Quantität der Vogelbeeren ausgepresst und der Saft in Flaschen vertheilt war, wurde mir eine Partie Früchte gebracht, welche sich insofern von den vorigen unterschieden, dass dieselben heller roth gefärbt und grösser waren. Dieselben wurden desshalb gesondert ausgepresst. Von dem gleichfalls viel helleren Saft wurde 1 *l* eingedampft und gab 340 *g* honigdicken Rückstand, der Rest — im Ganzen 9 *l* — wurde in einer besonderen Flasche, mit *A* bezeichnet, hingestellt.

Bis August 1881 war in dieser Flasche viel Essigsäure entstanden; Sorbose enthielt die Flüssigkeit jedoch noch nicht.

Es wurden nun 2 *l* von diesem Saft bis zur Honigconsistenz eingedampft und der etwa 600 *g* wiegende Abdampfrückstand wurde bis zu 2·6 *l* in Wasser gelöst, mit *Aa* bezeichnet und bis auf Weiteres hingestellt.

Der Rest von *A* (2100 *g* honigdicker Substanz enthaltend) wurde mit Wasser bis zum ursprünglichen Volum (9 *l*) verdünnt und ebenfalls hingestellt.

Im September 1882 war in der Fraction *Aa* Sorbose ziemlich reichlich entstanden, in *A* zwar ebenfalls, aber äusserst wenig. Es wurden jetzt von *A* 3 *l* entnommen, mit dem gleichen

Volum Wasser versetzt und mit A_1 bezeichnet, weiterhin stehen gelassen.

Zu A wurden 3 *l* Wasser gegeben und ebenfalls bis auf Weiteres bei Seite gestellt.

Im Juli 1883 war ebenso in A als auch in A_1 reichlich Sorbose vorhanden. Die letztere Fraction wurde gänzlich eingedampft und gab 600 *g* syrupdicken Rückstandes, aus welchem 168 *g* roher Sorbose abgepresst wurden.¹

Aus A wurden nur 4 *l* abgedampft, welche 570 *g* Rückstand gaben, aus welchem 80 *g* Sorbose abgepresst wurde.

Da in A_1 im August 1881 699 *g* honigdicker Substanz enthalten waren, so sind im Verlaufe von 13 Monaten gegen 100 *g* Substanz verbrannt worden; für die Gesamtmenge von A berechnet sich der Verlust an Substanz auf 116 *g*, also geringer als bei A_1 . Die grössere Verdünnung bei A_1 beeinflusste einerseits einen verhältnissmässig grösseren Verlust der ursprünglichen Substanz, andererseits aber auch eine Mehrbildung an Sorbose, denn da A doppelt so viel Substanz enthielt als A_1 , so hätte sie auch doppelt so viel Sorbose liefern sollen, d. i. 2×168 *g*, während sie nur 180 *g* enthielt.

Um zu sehen, ob eine noch grössere Verdünnung eine Vergrösserung der Ausbeute an Sorbose zur Folge haben werde, wurden die zurückgebliebenen 5 *l* mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und weiterhin stehen gelassen.

Als im Mai 1885 die Gesamtmenge dieser Fraction eingedampft wurde, resultirten 400 *g* syrupdicken Rückstandes, welche gegen 50 *g* Sorbose lieferten. In dieser letzten Periode war somit abermals ein Verlust von 310 *g* an Substanz eingetreten, diesmal jedoch auch ein Verlust an Sorbose. Denn wenn im Jahre 1883 diese 5 *l* (welche mit 5 *l* Wasser verdünnt wurden) eingedampft worden wären, so hätten sie 710 *g* Rückstand und 100 *g* Sorbose ergeben.

¹ Die syrupdicke, von der Sorbose abgepresste Flüssigkeit (350 *g*) wurde in Wasser zu 6 *l* gelöst und abermals stehen gelassen, um mich zu überzeugen, ob hierdurch noch eine weitere Bildung von Sorbose stattfinden werde. Als jedoch nach etwa 12 Monaten die Flüssigkeit eingedampft wurde, fand sich keine Sorbose darin vor, der Eindampfrückstand wurde daher mit A_1 bezeichnet neben anderen, ähnlichen, bis auf Weiteres aufbewahrt.

Aus diesen Daten geht zur Genüge hervor, dass eine Verdünnung des ursprünglichen Saftes für das Entstehen von Sorbose vortheilhaft ist. Es darf jedoch eine gewisse Grenze nicht überschritten und anderseits der Saft auch nicht zu lange dem oxydierenden Einflusse der Schimmelpilze überlassen werden. Eine Verdünnung bis zum specifischen Gewicht von 1·09—1·06 scheint am vortheilhaftesten zu sein, und nach 10—12 Monaten wird man gut thun, eine Probe abzudampfen und sich zu überzeugen, ob schon eine genügende Menge Sorbose entstanden sei.

Bei günstigem Verlauf ist in der zur Consistenz eines dicken Syrups eingedampften Flüssigkeit nach einigen Tagen eine solche Menge von Krystallen ausgeschieden, dass der Krystallbrei nahezu das halbe Volumen einnimmt. Es wird dann die überstehende dicke Flüssigkeit abgegossen, der Krystallbrei in Säcke aus dicker, nicht zu dichter Leinwand eingefüllt und unter langsam gesteigertem Drucke schliesslich bis zu 300 Atmosphären ausgepresst.¹ Hat man so die Krystalle von dem grössten Theile der Mutterlauge befreit, so werden dieselben in Wasser gelöst, die Lösung mit wenig Eiweiss versetzt, aufgeköcht und filtrirt.

Aus dem dann bis zu einem dünnen Syrup eingedampften Filtrate, welches nach Bedarf mit etwas Thierkohle entfärbt worden ist, krystallisirt die Sorbose leicht in schönen grossen Krystallen, welche dann nach bekannten Methoden vollends gereinigt werden können, am besten durch Umkrystallisiren aus kochendem 80%igen Weingeist.

Nachdem in mir die Überzeugung Wurzel gefasst hatte, dass die Sorbose in Folge eines Oxydationsprocesses gebildet werde, war es für mich von Interesse, diejenige Substanz zu gewinnen, aus welcher die Sorbose entsteht.

Wie ich bereits erwähnt habe, lag die Vermuthung am nächsten, dass es der Sorbit von Boussingault sei.

Trotz verschiedentlich modificirten Verfahrens wollte es mir jedoch nicht gelingen, eine Substanz zu erhalten, welche mit den von Boussingault für Sorbit angegebenen Eigenschaften

¹ Die trockenen Presskuchen werden dann mit sehr wenig Wasser bis zu einem dicken Teig verrieben und wiederholt ausgepresst.

vollkommen in Einklang hätte gebracht werden können. In manchen Punkten fand sich wohl Übereinstimmung, so z. B. hinsichtlich der Ausscheidung aus heissem 99⁰/₁₀₀igem Alkohol, Nichtverkohlung beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und Nichtreducirung der Fehling'schen Lösung. Allein aus Wasser waren keine Krystalle zu erhalten, sondern immer nur die bereits erwähnten gallertartigen, kugeligen Massen. Auch der Schmelzpunkt der aus Alkohol abgetrennten und im Exsiccator getrockneten Substanz war kein scharfer und von dem für Sorbit angegebenen verschieden.

Nachdem meine Bemühungen, direct aus dem Saft der Vogelbeeren eine wohl charakterisirte Substanz zu gewinnen, ohne Erfolg waren, trachtete ich, ein Derivat meiner Substanz zu erhalten, aus welchem die Muttersubstanz leicht hätte regenerirt werden können.

Zu diesem Zwecke wurden 2 g einer solchen aus Alkohol ausgeschiedenen und im Exsiccator eingetrockneten Gallerte mit 8 g Essigsäureanhydrid in ein Glasrohr eingeschmolzen und einige Stunden im Wasserbad erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde ein Theil des Röhreninhaltes, eine homogene lichtgelbe Flüssigkeit bildend, mit Wasser versetzt, was eine Ausscheidung von Öltröpfen zur Folge hatte. Es wurde hierauf die wässrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge mit den ausgeschiedenen Öltröpfen vereinigt, mit einer Sodalösung durchgeschüttelt und die nun von Essigsäure freie Ätherlösung bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten gelassen.

Die zurückgebliebene ölförmige Flüssigkeit zeigte jedoch selbst nach längerem Stehen im Exsiccator keine Neigung zur Krystallisation. Die Hauptmenge des rohen Einwirkungsproductes wurde, um ein Anziehen von Feuchtigkeit zu verhindern, nach Entnahme der Probe, wieder eingeschmolzen. Nach mehreren Monaten war in derselben ein kleiner Krystall entstanden. Es wurde jetzt das Rohr nochmals durch 12 Stunden im Wasserbade erhitzt und dann die Gesammtmenge mit Wasser versetzt und ebenso behandelt wie die erwähnte Probe. Jetzt konnte beobachtet werden, dass in der ätherischen Lösung nach kurzer Zeit glänzende farblose Krystalle sich auszuscheiden begannen. Als keine weitere Vermehrung der Krystalle stattfand, wurde der

Ätherauszug von den am Boden und den Wänden des Glases festsitzenden Krystallen abgegossen und dieselben mit reinem Äther, in welchem sie bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst wenig löslich sind, mehrmals gewaschen.

Das so erhaltene Acetylderivat zeigte einen Schmelzpunkt von $100 \cdot 2^\circ$ C., welcher durch Umkrystallisiren aus Methyl- oder Äthylalkohol sich nicht änderte.

Der von den Krystallen abgegossene Ätherauszug hinterliess nach Abdestilliren des Äthers wenig von einer amorphen halbflüssigen Masse, in welcher nach langem Stehen sich noch eine geringe Menge von Krystallen ausschied, welche durch Äther, in welchem die amorphe Verbindung sehr leicht löslich ist, von dieser letzteren getrennt werden konnten.

In der Folge fand ich, dass dieses Acetylderivat sich viel einfacher erhalten liess durch Erhitzen meines gallertartigen Körpers mit der gleichen Menge entwässerten Natriumacetats und der vierfachen Menge Essigsäureanhydrids.

Dieses Acetylderivat war durch Barythydrat leicht verseifbar. Aus der durch Erhitzen desselben mit Barytwasser erhaltenen Lösung wurde das Baryum durch die gerade nöthige Menge Schwefelsäure ausgefällt und das vom Baryumsulfat getrennte Filtrat im Wasserbade zur Verjagung der Essigsäure eingedampft.

Nach einigen Tagen erstarrte der unter einer Glocke neben Ätzkalk gestellte Eindampfrückstand zu einer durchsichtigen Gallerte, welche schliesslich zu einer durchscheinenden Masse eintrocknete. Dieselbe wurde jetzt in heissem, nahezu absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich der Körper in den erwähnten opalisirenden kugeligen oder warzenförmigen Massen aus, genau so, wie die direct aus den Vogelbeeren gewonnene Substanz, aus Wasser jedoch immer wieder gallertartig.

Angesichts dieser Erfahrungen musste ich annehmen, dass ich es mit einer neuen, von dem Sorbit Boussingault's verschiedenen, möglicherweise isomeren Substanz zu thun habe, und da nur der frische Saft diese Substanz in reichlicher Menge enthielt, in solchem hingegen, welcher bereits über ein Jahr gestanden hatte und gute Ausbeute an Sorbose lieferte, diese gallertartige Substanz nicht mehr vorhanden war, so musste ich

dieselbe als diejenige ansehen, aus welcher die Sorbose unter dem oxydirenden Einflusse der Schimmelpilze entsteht.

Ich versuchte nun, aus meiner Substanz durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure und später mit Kaliumpermanganat die Sorbose darzustellen, bisher jedoch vergeblich.

Unter Anwendung der genannten Oxydationsmittel resultirten Syrupe, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten, und aus welchen mittelst Phenylhydrazin ein mit den Eigenschaften des Glucosazons Fischer's übereinstimmendes Derivat erhalten wurde. Es war somit statt der erwarteten Sorbose anscheinend Trauben- oder Fruchtzucker entstanden, welche letztere Zuckerarten bekanntlich ein und dasselbe Glucosazon liefern.

Ich war im Begriff andere Oxydationsmittel zu versuchen, als die Publicationen von C. Vincent und Delachanal¹ und J. Meunier² zu meiner Kenntniss gelangten, wonach die Ersteren durch eine Modification des Verfahrens von Boussingault leicht krystallisirenden Sorbit in reichlicher Quantität aus dem Vogelbeersafte erhalten konnten. Da diese Modification zum Theil in der Anwendung eines Vacuums beim Eindampfen des Saftes beruht, ich jedoch nur im Besitze unter gewöhnlichem Luftdruck bereits eingedampften Saftes mich befand, so musste ich den Herbst des vorigen Jahres abwarten, um mit frischen Früchten genau nach Angabe der genannten Herren die Darstellung des Sorbits neuerdings zu versuchen.

Vorläufig konnte ich aus der Publication J. Meunier's Nutzen ziehen, um mich zu überzeugen, ob meine Substanz nicht am Ende doch nur nicht völlig reiner Sorbit oder aber wirklich von letzterem verschieden sei. Ich habe daher aus meinem Körper durch Zusammenbringen mit der gleichen Menge 50% iger Schwefelsäure und der vorgeschriebenen Quantität Benzaldehyds das Benzoal³ zu erhalten versucht, was auch mit Leichtigkeit gelang. Mein Benzoal schmolz jedoch nach dem Reinigen durch Lösen in heissem Alkohol oder Essigäther, aus welchen Lösungs-

¹ Compt. rend. 103, 147—148.

² Ibidem 108, 148—149.

³ Der Ausdruck „Benzoal“ dürfte für diese Körperklasse angezeigter sein, als der von Meunier gebrauchte: „Benzylal“.

mitteln sich dasselbe beim Abkühlen in durchscheinenden, kugligen, gallertartigen Aggregaten ausschied, welche an der Luft zu einem amorphen Pulver eintrockneten, bei 190—191° C., während Meunier für sein Benzoal den Schmelzpunkt 160° C. angibt.

Nach dem Zersetzen dieses Benzoals durch sehr verdünnte Schwefelsäure in der Weise, wie dies C. Vincent und Delachanal¹ angeben, resultirte jedoch meine ursprüngliche Substanz, welche aus Wasser nicht krystallisirte, sondern immer wieder gallertartig sich ausschied.

Der verschiedene, so bedeutend höhere Schmelzpunkt meines Benzoals von dem Benzoal des Sorbits Meunier's, sowie auch der Umstand, dass ich aus diesem Benzoal krystallinischen Sorbit auch nicht erhielt, bestärkten mich in meiner Ansicht, dass meine Substanz verschieden von Sorbit sei. Diese Ansicht fand eine weitere Stütze in einer späteren Publication von C. Vincent und Delachanal,² wornach diese Herren aus dem Sorbit ein Acetyl-derivat in Form eines in Äther leicht löslichen Syrups erhielten, während mein Acetylderivat fest und gut krystallisirend war.

Mittlerweile war die Zeit der Reife der Früchte des Vogelbeerbaumes herangerückt und es konnte demnach mit frischem Saft, genau nach Angabe der Herren C. Vincent und Delachanal,³ nochmals die Darstellung von Sorbit versucht werden, welcher Aufgabe sich mein Assistent, Herr Br. Rożański unterzog.

Die Früchte waren am 23. August 1889 gesammelt worden und wurden Tags darauf ausgepresst. Von den Pressrückständen wurde durch Aufkochen mit Wasser noch ein Aufguss bereitet. Vom direct ausgepressten Saft und ebenso von dem Aufguss wurde je eine kleine Quantität in mit Leinwand lose bedeckten Flaschen bei Seite gestellt, die Hauptmenge aber sofort weiter verarbeitet. 100 *cm*³ des Saftes hinterliessen nach dem Eindampfen 21·8 *g* Rückstand von der Consistenz eines dicken Honigs, aus welchem mit Schwefelsäure und Benzaldehyd 17·2 *g*

¹ Compt. rend. 108, 147—148.

² Ibidem 109, 678.

³ Ibidem 108, 147.

rohen Benzoals erhalten wurden.¹ Der Rest, etwa 4 l Saft und 2 l Aufguss, wurden jeder für sich nach der Methode von C. Vincent und Delachanal aufgearbeitet, das Product war jedoch auch in diesem Falle nicht zum Krystallisiren zu bringen und stimmte in allen Punkten mit meiner mehrfach erwähnten gallertartigen Substanz überein, was wiederum ein Grund mehr war, meine Meinung aufrecht zu erhalten, dass ich es mit einem von dem Sorbit verschiedenen Körper zu thun habe, welche Meinung im Nachfolgenden eine weitere Stütze fand.

Wie bereits erwähnt, gelang es mir nicht, durch Oxydation mit Salpetersäure und ebenso wenig mit Kaliumpermanganat aus meiner Substanz Sorbose zu erhalten, was im bejahenden Falle ein unanfechtbarer Beweis für meine Ansicht, dass diese Zuckerart das Oxydationsproduct der gallertartigen Substanz sei, gewesen wäre.

Ehe ich anderweitige Oxydationsmittel in Anwendung brachte, wollte ich versuchen, ob für meine Ansicht nicht auf entgegengesetztem Wege der Beweis zu führen wäre. War die Sorbose wirklich das Oxydationsproduct der gallertartigen Substanz, so sollte die erstere durch Wasserstoffanlagerung in diese letztere überführbar sein.

Ich habe deshalb auf eine 10⁰/₁₀ige Lösung von Sorbose 2¹/₂ ⁰/₁₀iges Natriumamalgam einwirken lassen.

Aus den Arbeiten E. Fischer's ist es bekannt, wie schwierig und unvollständig die Zuckerarten in die zugehörigen Alkohole durch Wasserstoffanlagerung sich verwandeln lassen; ich war daher nicht wenig überrascht, zu finden, wie wunderbar leicht die Sorbose Wasserstoff aufnimmt. Für den ersten Versuch wurden 10 g Sorbose in 100 g Wasser gelöst und das Amalgam in Antheilen von 10—20 g zugesetzt.

¹ Am 26. October 1889, nach Beendigung der alkalischen Gährung, wog der beiseite gestellte Saft 1.33 kg, der Aufguss 1.5 kg. Bis Anfang November l. J. war vom Saft gegen 70 g abgedunstet, respective um so viel weniger wog der Saft, der Aufguss wog um diese Zeit etwa 100 g weniger. 100 cm³ des Saftes hinterliessen 20.6 g honigdicken Rückstand, in welchem noch keine Sorbose vorhanden war. 100 cm³ des Aufgusses hinterliessen 6 g Rückstand, welcher reichlich Sorbose enthielt.

Beim Schütteln zerfloss das Amalgam sofort, ohne dass auch nur eine Spur von Wasserstoff entwichen wäre.¹ Nachdem etwa 60 g Amalgam verbraucht waren, wurde mit doppeltnormaler Schwefelsäure neutralisirt und hierauf neue Mengen Amalgam eingeführt. Wenn während des Schüttelns eine Erwärmung eintrat, was übrigens nur im Anfange der Reaction der Fall war, so wurde die Flasche durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt.

Nachdem etwa 160 g Amalgam verbraucht waren, schien die Reaction beendet. Jetzt wurde die Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, vom Quecksilber abgossen und auf ein Wasserbad zum Eindampfen hingestellt. Nach dem Erwärmen nahm die anfänglich farb- und geruchlose Lösung eine gelbliche Farbe an und einen eigenthümlichen, angenehmen, aromatischen Geruch.²

Nachdem die Flüssigkeit etwa auf ein Drittel des ursprünglichen Volums eingedampft war, wurde das Natriumsulphat mit Alkohol ausgefällt und das Filtrat durch Abdampfen oder Abdestilliren vom Alkohol befreit. Hierbei schied sich in der Regel eine sehr geringe Menge einer braungelben harzartigen Substanz ab, von welcher die Lösung durch Ausschütteln mit Äther befreit wurde. Die so vom Harze befreite Flüssigkeit wurde nun vollends bis zur Syrupconsistenz eingedampft und der Eindampfungsrückstand mit absolutem Alkohol in der Wärme extrahirt. Aus der heissen alkoholischen Lösung schied sich ein

¹ Während des Schüttelns wurde die mit einem sorgfältig eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossene Flasche mit dem Hals nach abwärts gehalten und nach einige Minuten langem Schütteln zeigte sich beim vorsichtigen Lüften des Stöpsels nicht der geringste Druck nach aussen.

² Da bekanntlich Sorboselösungen sich beim Erwärmen mit Alkalien gelb färben, so konnte diese Färbung von theilweise unverändert gebliebener Sorbose herrühren; ich prüfte diese Flüssigkeit daher noehmals mit Lakmuspapier und fand sie in der That schwach alkalisch; es muss somit nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure durch einen Rückhalt von Natriumamalgam im Quecksilber die neutral gemachte Flüssigkeit wieder schwach alkalisch geworden sein. In der Folge wurde daher die Flüssigkeit nach dem Abgessen vom Quecksilber immer geprüft und erst nachdem sie schwach saure Reaction zeigte, zum Abdampfen hingestellt. An solcher schwach sauren Lösung konnte der erwähnte Geruch nicht beobachtet werden, auch färbte sich dann dieselbe entweder nicht oder nur unbedeutend.

Syrup aus, welcher weder bei längerem Verbleiben in der überstehenden Lösung, noch auch nach dem Entfernen dieser letzteren zum Krystallisiren zu bringen war.

Dieser Syrup wurde daher mit Schwefelsäure und Benzaldehyd in das Benzoal übergeführt.¹ Das Benzoal wurde nach dem Waschen mit Wasser und schliesslich mit Alkohol in heissem Alkohol gelöst und filtrirt. Aus dem noch warmen Filtrate begannen feine Nadeln sich auszuschcheiden, und als dieselben sich nicht weiter vermehrten und gallertartiges Acetal sich auszuschcheiden begann, wurde filtrirt. Im Filtrate waren nach dem Erkalten jetzt nur durchscheinende gallertartige Massen bemerkbar. Diese machten den überwiegenden Bestandtheil (*A*) des rohen Benzoals aus und trockneten nach dem Abpressen von der alkoholischen Lösung an der Luft zu einem weissen Pulver, dessen Schmelzpunkt bei $178\text{--}199\frac{1}{2}^{\circ}$ C. gefunden wurde; nach nochmaligem Abwaschen mit Alkohol und starkem Auspressen schmolz dieses Benzoal grösstentheils bei $182\text{--}197^{\circ}$, einzelne Partikelchen waren jedoch erst bei 201.5° C. vollkommen klar geschmolzen.

Die gleich nach dem Abfiltriren abgeschiedenen, mit etwas gallertartiger Substanz verunreinigten Nadeln wurden nochmals in heissem Alkohol gelöst und nach dem Abkühlen schieden sich dann nur Nadeln aus, die gallertartige Verbindung blieb in Lösung. Dieses in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirte Benzoal (*B*) schmolz bei $220\text{--}226^{\circ}$ C., und als die Schmelzpunktbestimmung in demselben Röhrchen wiederholt wurde, bei $218\text{--}220^{\circ}$ C. Es lag in diesem Präparate möglicher Weise dasselbe Benzoal vor, welches ich aus den von der Sorbose abgepressten Syrupen erhielt und von dem ich weiter unten Erwähnung thun werde.

Bisher hatte ich es in nicht zureichender Menge, um über dessen Natur näheren Aufschluss gewinnen zu können. Ich habe deshalb in diesen Ferien eine grössere Partie Sorbose hydrogenisirt und in das rohe Benzoal verwandelt, bisher jedoch

¹ In der Folge wurde das Auskochen mit Alkohol und auch das Ausschütteln mit Äther unterlassen und die nach Ausfällung der Hauptmenge des Natriumsulfats filtrirte Lösung sofort zur Syrupconsistenz verdampft und zur Darstellung des Benzoals verwendet.

nicht Zeit gefunden, dasselbe weiter zu verarbeiten; hätte daher auch meine heutige Mittheilung lieber für eine spätere Zeit zurückgehalten, wenn nicht die neueste Publication der Herren C. Vincent und Delachanal¹ — auf die ich durch eine im 14. Heft der Berichte der „Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin“, welches mir zu Anfang dieses Monates zukam, enthaltene Correspondenz aufmerksam gemacht wurde — mich für das Gegentheil gestimmt hätte.

Das aus heissem Alkohol gallertartig ausgeschiedene Benzozal (A) wurde durch Erhitzen mit schwach angesäuertem Wasser zersetzt, die Lösung vom Benzaldehyd getrennt und in der vorerwähnten Weise weiter verarbeitet.

Das Resultat war dieselbe gallertartige Substanz, in nichts von der direct aus dem Saft der Vogelbeeren erhaltenen verschieden. Diese durch Hydrogenisiren der Sorbose erhaltene Substanz wurde nun in der bereits erwähnten Weise in das Acetylderivat umgewandelt, und dieses krystallisirte in denselben säulen- oder nadelförmigen Krystallen,² wie das auf Seite 568 erwähnte, zeigte denselben Schmelzpunkt ($100\cdot 2^\circ$) und stimmte auch in anderen Punkten mit demselben vollkommen überein.

Es wäre somit der indirecte Beweis geliefert, dass die Sorbose, welche sich durch Hydrogenisation in die gallertartige Substanz so leicht umwandeln lässt, auch aus dieser letzteren, und zwar durch Oxydation entsteht.

Angesichts des Umstandes, dass auf so verschiedenen Wegen immer nur diese gallertartige Substanz erhalten wurde, wäre wohl die Ansicht gerechtfertigt gewesen, dass dieselbe von dem Sorbit Boussingault's verschieden ist. Und in der That ist sie verschieden, aber doch mit Sorbit sehr nahe verwandt, und zwar, wie ich anzunehmen Grund habe, entweder der wasserfreie Sorbit oder ein zwischen diesem und dem in Nadeln krystalli-

¹ Compt. rend. 111, 51—53.

² In den beim Mkrystallisiren des Rohproductes resultirenden Zwischenfractionen konnten mitunter zwischen den Nadeln sechsseitige Plättchen beobachtet werden. Diese letzteren konnte ich jedoch bisher nicht von den Nadeln trennen. Ich hoffe jedoch, dass mir dies später, wenn ich die Acetylverbindung in grösserem Massstabe werde erhalten haben, doch gelingen werde.

sirten stehendes intermediäres Hydrat. Diese Frage endgiltig zu entscheiden, ist zwar bei den unerquicklichen Eigenschaften dieses Körpers keine leichte Aufgabe, aus dem Nachfolgenden wird man jedoch ersehen, dass diese Ansicht nicht ohne Berechtigung ist.

In der letzten Zeit ist es mir nämlich doch gelungen, krystallisirten Sorbit zu erhalten, und einmal im Besitze desselben konnte ich auch durch Einführung eines Kryställehens in syrupdicke Lösungen meines gallertartigen Sorbits dieselben zum Krystallisiren bringen.

Zur Zerlegung des Benzoals habe ich mich anfänglich an die Vorschrift der Herren C. Vincent und Delachanal gehalten, d. h. sehr verdünnte Schwefelsäure in Anwendung gebracht; da ich jedoch die später nöthige Entfernung der Schwefelsäure lästig fand, so habe ich andere Säuren, Salz- und Salpetersäure versucht, und als ich gefunden, dass dieselben ebenso wirksam sind, Versuche angestellt, wie weit man mit dem Säurezusatz heruntergehen kann. Schliesslich bin ich bei folgendem Verhältniss stehen geblieben: 10 Theile Benzoal, 30 Theile Wasser, 1 Theil 5^o/₁₀ iger Salpetersäure.¹ Bei Einhaltung dieses Verhältnisses ist die Zerlegung des Benzoals nach halb- bis einstündigem Kochen, je nach der angewandten Menge Benzoals, beendet und man braucht dann nur den Benzaldehyd mittelst Wasserdampf abzudestilliren und die rückständige Flüssigkeit in gelinder Wärme zur Syrupconsistenz einzudampfen. Ein Entfernen der so äusserst geringen Menge Salpetersäure ist für die meisten Zwecke überflüssig, ebenso auch der geringen Menge der Benzoësäure, dieser letzteren besonders dann, wenn man, wie ich dies in letzter Zeit gethan habe, mit Alkohol oder mit Kalihydratlösung gewaschenes Benzoal verwendet, wo alsdann nur äusserst geringe Mengen von Benzoësäure in der Sorbitlösung, nach Abdestilliren des Benzaldehyds vorhanden sind. Selbstverständlich steht nichts im Wege, um durch Waschen des auskrystallisirten Sorbits mit Alkohol, eben sowohl die Spuren von Salpetersäure, wie auch jene der Benzoësäure vollkommen zu entfernen und durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist ein vollkommen reines Präparat zu erhalten.

¹ Einen Zusatz von Benzaldehyd fand ich für überflüssig.

Als ich in der vorerwähnten Weise eine Partie Benzoals welches mit Kalihydratlösung gewaschen war, zerlegte, war die zur Syrupconsistenz eingedampfte Lösung schon über Nacht zum grossen Theil krystallisirt und erstarrte im Laufe des Tages vollends zu einer krystallinischen Masse. Durch Einführung einer Spur von dieser Krystallmasse in syrupdicke Lösungen meines gallertartigen Sorbits konnten dann auch diese leicht zum Krystallisiren gebracht werden. Aber selbst ohne diesen Behelf, als ich einen Theil des gallertartigen Sorbits mit Wasser, dem eine geringe Menge Salpetersäure, etwa in dem Verhältniss wie für die Zerlegung von Benzoal, zugesetzt wurde, einige Zeit erhitzte, krystallisirte dann die zur Syrupconsistenz (unter gewöhnlichem Luftdrucke) eingedampfte Lösung nach einigen Tagen vollständig.

Es konnte also die vorige gallertartige Ausscheidung nicht durch eine etwaige Verunreinigung bedingt sein, da die Spur Salpetersäure dieselbe doch unmöglich hätte beseitigen können, vielmehr muss ich annehmen, dass in diesem letzteren Falle die spätere Krystallisation des Sorbits in der hydratisirenden Wirkung der sehr verdünnten Salpetersäure ihren Grund hatte. Es wäre somit die Natur meines gallertartigen Körpers aufgeklärt und demnach auch die Sorbose als das Oxydationsproduct des Sorbits gekennzeichnet.

Zum Schlusse möchte ich noch einer Beobachtung Erwähnung thun, auf die ich in einer späteren Mittheilung ausführlicher zurückkommen werde.

Nachdem ich die Meunier'sche Benzoalmethode an meiner gallertartigen Substanz und den Extracten aus frischem Saft in Anwendung gebracht hatte, versuchte ich dieselbe auch an den von der Sorbose abgepressten Syrupen, aus welchen keine Sorbose mehr abscheidbar war. Als ich nun ein solches Product, welches aus den im Jahre 1880 gesammelten grösseren und helleren Früchten stammte,¹ mit Alkohol extrahirte und den nach Abdunstung des Alkohols erhaltenen Syrup mit Schwefel-

¹ Aus der auf S. 565 in der Anmerkung mit A₁ bezeichneten Flüssigkeit.

säure und Benzaldehyd zusammenbrachte, erhielt ich ein Benzoal, welches sich total verschieden von jenem erwies, welches ich aus frischen Säften erhielt.

Während nämlich das letztere aus den verschiedensten Lösungsmitteln sich immer gallertartig ausschied, krystallisirte das erstere aus heissem Alkohol in feinen, seideglänzenden Nadeln aus. Dieses Benzoal liess sich zudem in zwei verschiedene Körper durch successive Behandlung mit heissem Alkohol zerlegen: in einen in heissem Alkohol leichter und einen darin nur äusserst wenig löslichen Antheil.

Das rohe Benzoal schmolz nach dem Waschen mit Alkohol zwischen 184—205° C.

Nach Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz das leichter lösliche bei 224—229° C., und nachdem dasselbe nochmals aus heissem Aceton, in welchem es etwas leichter löslich ist als in Alkohol und aus welchem es sich besonders schön ausscheidet, krystallisirt war, stieg der Schmelzpunkt auf 230—231·5° C.

Der in heissem Alkohol schwerer lösliche Antheil schmolz bei 229—236° C.

Als diese Benzoale mit schwach angesäuertem Wasser erhitzt wurden, ging das erstere schnell in Lösung, während auf das letztere auch stundenlanges Kochen anscheinend ohne Einwirkung war. Als die aus ersterem erhaltene Lösung von dem regenerirten Benzaldehyd befreit und mit Baryumcarbonat die Schwefelsäure abgeschieden war, wurde eingedampft und der syrupöse Rückstand mit nahezu absolutem Alkohol in der Wärme extrahirt. Beim Erkalten schieden sich zunächst Öltropfen aus, nach einigen Tagen waren jedoch dieselben in durchsichtige, derbe Krystalle umgewandelt, welche dem Anscheine nach rhombische Blättchen vorstellen. Auch aus Wasser, in welchem dieser Körper übrigens sehr leicht löslich ist, konnten solche tafelförmige rhombische Krystalle erhalten werden.

Der aus Alkohol krystallisirte und nach dem Zerreiben mehrere Tage im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrte Körper schmolz bei 72—74° C., ein von anderer Darstellung¹ herrührender bei 72·5—74° C.

¹ Unter Anwendung von Salpetersäure.

Diese Schmelzpunkte, wie auch jene der Benzoale, möchte ich übrigens so lange als nicht endgiltige bezeichnen, bis ich den Körper, welcher, nebenbei bemerkt, mitunter aus dem syrupösen Zustande durchaus nicht zum Krystallisiren zu bringen war, in grösserer Menge dargestellt und eingehender werde untersucht haben.

Dass in diesem Körper, welcher einen rein süssen Geschmack besitzt, ein mehratomiger Alkohol vorliegt, ist wohl angesichts der Benzoalbildung nicht zu bezweifeln; ob derselbe jedoch mit den bisher bekannten sechsatomigen Alkoholen isomer oder homolog oder auch anderwertig ist, muss erst eine weitere Untersuchung zeigen, deren Verfolg ich mir vorbehalte.
