

licht bestimmt, wofür in vollkommener Uebereinstimmung mit Tollens (diese Berichte IX, 1537, erster Versuch) die Zahl 48.5° gefunden wurde. 2) Ein Theil des aus dieser Lösung wieder gewonnenen Zuckers wurde mittelst gewöhnlicher Hefe in Gährung versetzt, welche auf ganz normale Weise verlief, und aus 100 Theilen Zucker 45.26 Theile Kohlensäure lieferte. 3) Ein anderer Theil wurde der Einwirkung frisch bereiteter Fehling'scher Lösung unterworfen, wobei die nöthigen Vorsichtsmaassregeln, betreffend Concentration, Temperatur u. s. w., selbstverständlich auf das Genaueste beobachtet wurden; ohne auf das Ergebniss der einzelnen Versuche eingehen zu wollen, bemerke ich nur, dass das (gewichtsanalytisch) gefundene Reduktionsverhältniss mit dem allgemein Angenommenen vollkommen übereinstimmte, wie dies auch Tollens bei seinen Versuchen mit reiner Glycose beobachtete.

Es scheint mir hiernach zur Genüge bewiesen, dass die bei der Spaltung des Populins entstehende Zuckerart Glycose ist; es stimmt dies auch überein mit der Untersuchung Schmidt's (Ann. Chem. Pharm. 119, 92), welche Traubenzucker als Spaltungsprodukt des Salicins erwies, als dessen Benzoylverbindung ja das Populin zu betrachten ist.

Zuckerfabrik Nagy-Surány (Ungarn).

422. Edmund O. von Lippmann: Ueber das Vorkommen von Tricarballylsäure und Aconitsäure im Rübensaft.

(Eingegangen am 13. August.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte XI, 707) habe ich mir erlaubt, der Gesellschaft eine Mittheilung vorzulegen, deren Gegenstand das Vorkommen der bis dahin nur synthetisch erhaltenen Tricarballylsäure im Rübensaft war; ich fand das Kalksalz derselben in einem Niederschlage der Robert'schen Verdampfapparate, nach einer Periode, in welcher eine noch ziemlich unreife Rübe verarbeitet wurde, die auch durch längeres Lagern bei starker Sommerhitze sehr gelitten hatte. Es musste damals unentschieden bleiben, ob die Säure bereits in der Rübe selbst enthalten sei, oder etwa als Umwandlungsprodukt anderer Säuren betrachtet werden müsse.

Ich war daher bestrebt, theils durch Analyse zahlreicher solcher aus verschiedenen Fabriken stammenden Niederschläge, theils durch Untersuchung des Rübensaftes während der Vegetationszeit, Material zur Lösung dieser Frage zu sammeln. Was die frische Rübe betrifft, so habe ich in dieser niemals Tricarballylsäure finden können; zur Extraction derselben benützte ich hierbei den von Scheibler beschriebenen Apparat zur Zuckerbestimmung in der Rübe. Es verdient

besonders hervorgehoben zu werden, dass wir in diesem eleganten Apparat ein vortreffliches Mittel besitzen, um, unter Anwendung verschiedener Extractionsflüssigkeiten, das Auftreten und die successive Anhäufung von Stoffen in der Pflanze nachzuweisen und zu beobachten.

Was die Niederschläge anbelangt, so bestanden dieselben in den weitaus meisten Fällen nur aus kohlensaurem, oxalsaurem und citronensaurem Kalk; es kounte aber auch wiederholt Tricarballylsäure gewonnen werden, und zwar geschah dies stets auf dem schon in meiner früheren Mittheilung angegebenen Wege. Es ist aber beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether zu beachten, dass dieser Citronensäure in bedeutend grösserer Menge löst, als man dies nach den sehr bestimmten Angaben fast aller Handbücher anzunehmen neigt; so z. B. lösten bei Anwendung krystallisirter Säure 20 g trockener Aether im Mittel 1.8246 g. Nun ist zwar der Aether nicht im Stande, diese selbe Menge einer alkoholischen Lösung zu entziehen, doch ist es immerhin nöthig, die zuerst aus der ätherischen Lösung anschiesenden Krystalle zu entfernen, da diese den Körper verunreinigen, und dessen Schmelzpunkt herabdrücken, der bei reiner Substanz bis 166° steigt.

Wiederholt schon hatte ich bemerkt, das sich bei der Darstellung der Tricarballylsäure, neben den leicht kenntlichen, rhombischen Prismen derselben, aus der ätherischen Lösung auch kleine Wärzchen einer anderen Säure ausschieden, deren Menge aber stets zu gering zur Untersuchung war. Erst aus einem Niederschlage, der sich in einer böhmischen Fabrik am Campagneende, bei Verarbeitung einer alterirten Rübe abgeschieden hatte, gelang es mir, diesen Körper in grösserer Quantität zu erhalten, da derselbe diesmal in stark überwiegender Menge vorhanden war. Er bildete, wiederholt umkrystallisiert, glänzend weisse, warzenförmige Aggregate, die sich unter dem Mikroskop als aus zahlreichen, äusserst kleinen Nadeln bestehend zeigten; der Körper war frei von Stickstoff, erwies sich in Wasser, Alkohol jeder Concentration und in Aether löslich, und besass anfangs den Schmelzpunkt 182° , der aber nach öfterem Umkrystallisiren auf 185° stieg. Die Elementaranalyse ergab 41.21 C, 3.52 H, 55.27 O; dies entspricht der Formel $C_6H_6O_6$, für die sich 41.38 C, 3.45 H, 55.17 O berechnet. Nach allen diesen Ergebnissen war die Säure als Aconitsäure zu betrachten, deren Vorkommen neben Zucker im Zuckerrohr bereits Behr (diese Berichte X, 351) nachgewiesen hat; ich bemerke, dass auch er den Schmelzpunkt der reinen Substanz, entgegen den Angaben der meisten Lehrbücher, bei 187° fand. Es wurde nun noch durch Sättigung mit Calciumcarbonat das Kalksalz der Säure dargestellt, das theilweise sogleich, theilweise erst beim Abdampfen, in kleinen, farblosen Krystallen ausfiel, und einmal ausgefällt, nur sehr schwer wieder löslich war, wie dies ebenfalls bereits in der oben citirten Ab-

bandlung erwähnt ist. Dasselbe enthielt 19.02 Wasser und 21.02 Kalk, während die Formel $(C_6H_8O_6)_2Ca_3 + 6H_2O$, 18.94 Wasser und 21.05 Kalk erfordert; die aus dem Salz regenerirte Säure schmolz scharf bei 187°.

Es sind somit als Begleiter des Zuckers im Rübensaft Citronensäure, Aconitsäure und Tricarballylsäure nachgewiesen, und es läge daher nahe, über die gegenseitigen Beziehungen letzterer Vermuthungen aufzustellen; doch glaube ich, dass solchen die richtige Basis fehlen würde, so lange nicht näher erwiesen ist, ob alle diese Säuren bereits in der Rübe selbst vorkommen, sowie, ob sie in dieser gleichzeitig, oder etwa in bestimmter Reihenfolge hintereinander auftreten. Hierüber werden weitere Beobachtungen Anhaltspunkte verschaffen.

Zuckerfabrik Nagy-Surány (Ungarn).

Nachschrift. Im Begriffe, diese Mittheilung zu schliessen, erhalte ich das 8. Heft der Zeitschrift des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie, worin Hr. Friedr. Weyr in Prag mittheilt, dass während dieser Campagne auch ihm wiederholt die Auffindung der Tricarballylsäure in Niederschlägen aus Verdampfapparaten, nicht aber im Rübensaft, gelungen sei; er fand den Schmelzpunkt der Säure bei 165—168°.

423. E. A. Letts: Ueber das Phtalein des Hämatoxylins.

(Eingegangen am 9. August.)

Die Mittheilung von Hrn. Richard Meyer „über das Verhalten des Hämatoxylins bei der trockenen Destillation“ im letzten Heft des laufenden Jahrganges dieser Berichte S. 1392 veranlasst mich, die Ergebnisse einiger noch nicht ganz abgeschlossenen Versuche zu veröffentlichen, welche die Bestimmung der Constitution des Hämatoxylins bezweckten. Die phenolartigen Eigenschaften dieses Körpers sind wohl bekannt und von J. Reim und anderen bewiesen worden. Am schlagendsten hierfür sprechen die Reactionen mit den Salzen und die Bildung von Verbindungen mit den Alkalien und den alkalischen Erden. Was die letzteren anbetrifft, so habe ich mich vergewissert, dass die Kalium- und Natriumverbindung weiss und wenig löslich in Alkohol sind. Die Bariumverbindung ist gleichfalls von weisser Farbe und geringer Löslichkeit in Wasser. Die Körper sind krystallinisch, und habe ich die in denselben enthaltenen Metalle bestimmt. Es war mir jedoch nicht möglich, für die Verbindungen eine Formel aufzustellen, vielleicht in Hinsicht auf die grosse Schwierigkeit, sie frei von Oxydationsprodukten zu erhalten. Baeyer hat in seinen schönen Untersuchungen gezeigt, dass die Bildung eines Phtalein- oder Anthracenderivates charakteristisch beinahe für die