

Diese Erfahrungen dürften schon für den Nachweis genügen, dass die in der Kartoffelpflanze zu gewissen Zeiten sich anhäufenden Nitrate nicht das Product eines an die Vegetation als solche geknüpften Processes vorstellen, sondern dass die Bedingungen ihres Auftretens ausserhalb der Pflanze gesucht werden müssen. Ob es dazu bereits fertiger Salpetersäure in allen Fällen bedarf, oder ob unsere Pflanze auch anderweitige Stickstoffnahrung unter Umständen zu Nitraten erst umbildet, wird durch meine vorläufige Beobachtung noch nicht sicher entschieden; festgestellt erscheint nur, dass die constituirende Körpersubstanz nicht das Material dafür hergibt.

213. Edmund O. von Lippmann: Ueber ein neues Galactan und einige Eigenschaften der Galactose.

(Eingegangen am 28. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bereits mehrfach ist in Zuckerfabriken, und zwar besonders bei Beginn der Campagne, die auffallende Beobachtung gemacht worden, dass beim Aussüssen des Kalkschlamms in den Filterpressen die Polarisation der Aussüsswässer gegen Ende der Operation wieder erheblich zunimmt, und zwar in solchem Grade, dass dieselbe unmöglich allein durch Zucker bedingt sein kann. So z. B. giebt Rietschel in der »Deutschen Zuckerindustrie« 1885, S. 1440 an, dass, nach fast völliger Verdrängung des Zuckersaftes, die scheinbare Reinheit der Absüsser bis auf 118 gestiegen sei, so dass offenbar ein fremder, weit höher als Rohrzucker polarisirender Körper zugegen sein müsse; Rietschel suchte diesen Stoff auch zu isoliren und erwähnt, dass es ihm gelungen sei, durch Fällung mit Alkohol eine stark rechts-drehende Gummiart zu gewinnen, die er jedoch nicht rein dargestellt und auch überhaupt nicht weiter untersucht zu haben scheint.

Auch ich habe mich schon vor längerer Zeit mit der genannten Erscheinung beschäftigt und die Vermuthung gewonnen, dass es sich hier wahrscheinlich um einen gummiartigen Stoff handle, der, ähnlich wie wir dieses aus Scheibler's Untersuchungen über Arabinsäure und Dextran und aus meiner Arbeit über Lävulan wissen, durch längere Berührung mit heißen alkalischen Flüssigkeiten aus dem unlöslichen wieder in den löslichen Zustand übergeht. Das andauernde Aussüssen des Kalkschlamms giebt hierzu reichlich Gelegenheit, und es war daher, falls die Voraussetzung zu Recht bestand, zu erwarten, dass

der gesuchte Körper mit Hülfe der vorzüglichen, von Scheibler angegebenen Vorschriften unschwer aus der Lösung zu isoliren sein werde.

Den diesbezüglichen Versuchen wurde durch einen Zufall wesentlich Vorschub geleistet; als nämlich eine grössere Menge der mittels Kohlensäure und Oxalsäure entkalkten und stark eingedickten Flüssigkeit ungefähr zwei Monate stehen geblieben war, hatte sich in derselben ein dicker, schleimiger Niederschlag ausgeschieden, welcher zäh an den Wandungen des Gefäßes haftete, losgelöst formlose, gelatinöse Klumpen bildete und in seinem Aeusseren von Dextran oder Lävulan gar nicht zu unterscheiden war. Da indessen einige Vorversuche zeigten, dass der Körper mit keinen dieser beiden Stoffe identisch sei, indem er sich stark rechtsdrehend erwies, bei der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure jedoch Schleimsäure gab¹⁾, so wurde zur weiteren Reinigung desselben nach Scheibler's Angaben geschritten, die sich denn auch hier von eben so günstigem Erfolge erwiesen, wie ich dies beim Lävulan gefunden hatte. Die Substanz, welche in der Kälte in Wasser, Zuckerwasser und Alkohol ganz unlöslich war, wurde durch Auskneten so lange gereinigt, bis die Waschwässer farblos abliefen, und sodann durch Kochen mit Kalkmilch gelöst, die Flüssigkeit wurde unter Einleiten von Kohlensäure eingedampft, in einem hohen Glascylinder absitzen gelassen, die klare Lösung abgezogen, eingedickt, nach dem Abkühlen mit Salzsäure übersättigt und mit viel absolutem Alkohol unter stetem Umrühren gefällt; diese Operationen wurden mehrmals wiederholt, der Gummi, der nunmehr als lichtgelbe, in kaltem Wasser lösliche Masse erhalten wurde, durch wiederholtes fractionirtes Fällen mit absolutem Alkohol gereinigt, unter absolutem Alkohol ausgeknetet und schliesslich längere Zeit in kleinen Stückchen unter absolutem Alkohol stehen gelassen. Die nun völlig entwässerte Substanz bildete eine fast weisse, spröde Masse von muschligem Bruch und konnte durch längeres Stehen über Schwefelsäure und in der Wärme leicht völlig vom Alkohol befreit werden.

Der reine Körper ist eine weisse, amorphe Substanz, die im wasserhaltigen Zustande (aus wässriger Lösung mit Alkohol gefällt) sich in kaltem und heissem Wasser sehr leicht löst, wasserfrei jedoch nur in heissem Wasser rasch, in kaltem jedoch nur sehr langsam und unter allmäligem Aufquellen löslich ist; ein Gelatiniren der heissen Lösung beim Erkalten tritt nicht ein, das Verhalten ist also dem des

¹⁾ Es ist sehr auffällig, dass das Lävulan bei der Inversion Lävulose, bei der Oxydation mit Salpetersäure aber Schleimsäure giebt; durch Mangel an Material, für dessen willkürliche Darstellung es leider keine Methode giebt, bin ich verhindert, diese Beobachtung weiter zu verfolgen resp. genauer zu controlliren.

Dextrans und nicht dem des Lävulans analog. In Alkohol ist der Körper unlöslich, seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6 H_{10} O_5$:

	Berechnet	Gefunden
C	44.44	44.23 pCt.
H	6.17	6.37 >
O	49.39	49.40 >

Die wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene des Lichtes sehr stark nach rechts, und zwar beträgt die Rotation in 10 prozentiger Lösung bei $20^\circ C.$, nach der Formel $\alpha_D = \frac{100 \cdot \alpha}{1 \cdot p \cdot d}$ berechnet, nicht weniger als $\alpha_D = + 238^\circ$, ist also mehr als dreimal so hoch, wie die des Rohrzuckers. Der Körper reducirt Fehling'sche Lösung nicht, wird von Bleiessig nur aus concentrirter Lösung gefällt, giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure nur Schleimsäure, (wieviel wurde leider zu bestimmen versäumt) und geht bei der Inversion mit verdünnter Schwefelsäure vollständig und ausschliesslich in Galactose über, weshalb ich für denselben den Namen γ -Galactan in Vorschlag bringe.

Die Substanz schliesst sich hiermit der Reihe jener an, die als Galactose-liefernd, in jüngster Zeit mehrfach im Pflanzenreiche nachgewiesen worden sind, ohne jedoch mit einer derselben identisch zu sein; dieselben sind, neben dem noch nicht isolirten Bestandtheil gewisser käuflicher Gummisorten¹⁾, das α -Galactan von Müntz²⁾ ($\alpha = + 84.6^\circ$), das β -Galactan von Steiger³⁾ ($\alpha_D = + 148.7^\circ$), das Laktosin von Meyer⁴⁾ ($\alpha_D = + 211.7^\circ$), das Paragalactan von Schulze und Steiger⁵⁾ der Gummi des Caragheenmooses von Hädicke, Bauer und Tollens⁶⁾ und der Gummi aus Agar-Agar von Bauer⁷⁾; vermutlich sind übrigens derartige Stoffe, welche doch die Quelle der Galactose des Milchzuckers sein müssen, noch viel weiter verbreitet, als bisher bekannt ist, worauf auch eine neuerliche Bemerkung von Müntz⁸⁾ zu deuten scheint.

Der durch Inversion des Galactans erhaltene, stark eingedickte Syrup war nach mehrmonatlichem Stehen zu einer festen Krystallmasse erstarrt; durch Umkristallisiren wurde eine völlig reine Zuckerart erhalten, welche sich in jeder Beziehung als identisch mit Galactose

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2304; XV, 34.

²⁾ Compt. rend. 94, 453.

³⁾ Diese Berichte XIX, 827.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 685.

⁵⁾ Diese Berichte XX, 290.

⁶⁾ Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 37, 24.

⁷⁾ Journ. für prakt. Chem., II, 30, 367.

⁸⁾ Compt. rend. 102, 624.

erwies. Der Schmelzpunkt lag zwischen 166 und 168°, das Drehungsvermögen betrug in 10prozentiger Lösung, meiner früheren Angabe genau entsprechend, $\alpha_D = + 81.5^\circ$; und die Oxydation mit concentrirter Salpetersäure, genau nach der Vorschrift von Tollens und Kent, ergab 77.0 pCt. reine Schleimsäure vom Schmelzpunkt 212°. Behufs weiterer Identificirung hatte Herr Professor Dr. Tollens die Güte, die Phenylhydrazinverbindung darzustellen und mit einem Präparat aus reiner Galactose (aus Milchzucker) zu vergleichen, wofür ich nicht verfehle, auch an dieser Stelle meinen besten Dank zu sagen. Ueber den Ausfall des Versuches, zu welchem Galactose meiner zweiten Krystallisation diente, schreibt mir Professor Tollens:

»Es wurden gleichzeitig 0.5 g Ihres Productes und 0.5 g Galactose aus Milchzucker mit je 1 g salzaurem Phenylhydrazin, 1.5 g essigsaurem Natron und 10 cem Wasser am Wasserbade im Probirröhren erhitzt und nach 16 resp. 10 Minuten Beginn von Flockenbildung bemerkt; das Erhitzen wurde ca. 1 Stunde fortgesetzt und die nun beträchtlichen Niederschläge am folgenden Morgen abfiltrirt und gut gewaschen. Ihr Product hatte einen weniger krystallinischen Niederschlag von 0.35 g (trocken), das Meinige einen viel schöner krystallinischen von 0.38 g liefert; die Hauptmengen derselben wurden in der Wärme mit Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur Trübung versetzt, nach dem Ausfallen abfiltrirt und gewaschen. Die so einmal umkrystallisierten Präparate zeigten den oben erwähnten Unterschied in ihrem Aeusseren in erhöhtem Maasse; zur Schmelzpunktbestimmung wurde noch ein drittes vor ca. 1½ Jahren hergestelltes Phenylgalactosazon herangezogen und gefunden: Erste Fällung Ihres Präparates 179—180°, meines Neueren 183—184°, meines Aelteren 179—180°; ferner nach einmaliger Umkrystallisation bei Ihrem Präparat 182—183°, bei meinem Neueren 184—186°. Vor dem Schmelzen, und zwar 3—5° niedriger, fand stets Sintern statt; die Gasentwicklung war bei Ihrem Präparate sehr stark, bei meinem weit geringer; da die Art und Schnelligkeit des Erhitzen von Einfluss auf die Höhe des Resultates ist, wird eine ganz genaue Uebereinstimmung mit anderen Angaben nicht zu erzielen sein. Der Schmelzpunkt stimmt übrigens sehr gut mit der Angabe Fischer's (182°), weniger mit der Scheibler's¹⁾ (170°).«

In meiner früheren Arbeit über die Nicht-Identität der Arabinose und Galactose hatte ich angegeben, dass Letztere mit Leichtigkeit und vollständig der Gährung mit Hefe unterliegt und dabei 47.8 pCt. Alkohol und 46.8 pCt. Kohlensäure liefert (also etwa ebensoviel wie Glycose oder Invertzucker), während erstere von Hefe unter keiner Bedingung in Gährung versetzt werden konnte. Seither wurde ich auf

¹⁾ Koch (Russ. Pharm. Zeit. 25, 619) fand kürzlich den Schmelzpunkt 172°.

eine, früher leider vollständig von mir übersehene und deshalb auch in meinem Buche »Die Zuckerarten und ihre Derivate« nicht aufgeführte Angabe Kiliani's aufmerksam¹), nach welcher die Galactose nicht gährungsfähig sein soll; bestätigt wird dieselbe durch Koch²), welchem es gleichfalls nicht gelang, in Galactoselösungen Gährung zu erregen, und welcher deshalb mein früheres Resultat durch einen Restgehalt des Präparates an Glycose zu erklären sucht, der sich allerdings mit den sonstigen Eigenschaften desselben (Rotation, Schmelzpunkt) nicht leicht vereinbaren lässt.

Der Widerspruch meiner Beobachtung mit der eines so bewährten, und speciell um die Chemie der Zuckerarten so verdienten Forschers wie Kiliani erschien mir sehr auffallend; beim Studium der einschlägigen Literatur fand ich überdiess, dass derselbe nicht vereinzelt dasteht. Schon Dubrunfant, der die Inversion des Milchzuckers zuerst näher untersuchte, giebt an, dass neben Glycose ein rechtsdrehender, bei der Oxydation Schleimsäure liefernder Zucker entstehe, den er übrigens nicht krystallisiert erhielt und nicht gährungsfähig fand; Pasteur zeigte sodann, dass dieser Zucker krystallisirbar sei, in reinem Zustande die Drehung 83.22° und die Birotation 139.66° zeige und, entgegen Dubrunfaut's Behauptung, gährungsfähig sei; Fudakowsky, welcher den Zucker gleichfalls in sechsseitigen Tafeln krystallisiert erhielt, erklärt denselben sogar für leichter gährungsfähig als Glycose. Es ist ferner zu erwähnen, dass Tollens und seine Schüler die Raffinose, die doch mindestens $\frac{1}{3}$ Galactose enthält, ob vorher invertirt oder nicht, stets vollständig vergährbar fanden und diesen Nachweis mit besonderer Aufmerksamkeit führten, um nach dem gährungsunfähigen Eukalyn Berthelot's zu fahnden, da damals Berthelot's Entdeckung, dass seine Melitose durch Zusammenkrystallisiren von Eukalyn und Raffinose entstehe, noch nicht bekannt war, und Raffinose mit Melitose identisch schien; endlich hatte ich schon früher die Wahrnehmung gemacht, dass Milchzucker (über dessen Gährungsfähigkeit sich in der Literatur gleichfalls die widersprechendsten Angaben finden) vollständig vergohren werden kann und der Versuch, durch Weggären der Glycose die Galactose übrig zu behalten und so eine bequeme Darstellungsweise derselben zu gewinnen, keinen Erfolg gewährt.

Unter diesen Umständen schien es mir nicht genügend, meine Angaben blos durch die nochmalige Bestätigung meinerseits zu stützen, vielmehr veranlasste ich auch Versuche von anderer Seite, deren Ausfall beweist, wie sehr des weiteren Studiums bedürftig die ganze Klasse der Gährungsvorgänge noch erscheint.

¹) Diese Berichte XIII, 2305.

²) Koch (Russ. Pharm. Zeit. 25, 619) fand kürzlich den Schmelzpunkt 172° .

Zunächst hatte Herr Dr. Herzfeld die Güte, eine Probe vorzunehmen, und schreibt mir hierüber: »0.15 g Substanz wurden in fünfprozentiger Lösung mit 30—40 ccm Wasser und 0.1 g reiner Hefe (*sacharomyces cerevisiæ*) bis 20° stehen gelassen, in einem Kölbchen, vor welches eine Flasche mit etwas Barytwasser zur Controle der Gasentwickelung gelegt wurde. Nach 24 Stunden war keine Gährung eingetreten, die Hefemenge wurde nun vermehrt und allmählich auf 2 g gebracht, trotzdem war aber nach weiteren 48 Stunden keine Spur der Substanz vergohren; am folgenden Tage wurden 2 g Rohrzucker und so viel Wasser zugesetzt, dass die Lösung fünfprozentig blieb. Es trat nach 2 Stunden Gährung ein und der Rohrzucker vergohr anscheinend vollständig, die Lösung aber zeigte noch am dritten Tage ein starkes Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung, so dass angenommen werden muss, die Galactose sei auch mit Rohrzuckerlösung nicht in Gährung zu bringen gewesen. Das angewandte Wasser war gewöhnliches Wasserleitungswasser, mit einer Spur Asparagin und Kaliumphosphat versetzt.« Auf Veranlassung des Herrn Dr. Herzfeld bat ich hierauf auch Herrn Dr. Hayduck, einen Versuch zu machen, und bin ich demselben für nachfolgende Mittheilung zu bestem Danke verpflichtet: »2.340 g Galactose wurde in Wasser gelöst in einem Gesammtvolum von 50 ccm und in einer geeigneten Flasche mit Schwefelsäureverschluss, nach Zusatz von 1 g reiner, frischer Getreidepresshefe bei 30° C. zur Gährung angestellt; nach 24 Stunden war kein Gewichtsverlust durch Kohlensäureentwicklung eingetreten, die Substanz erwies sich also als nicht gährungsfähig.«

Diesen Versuchen, die abermals in Widerspruch mit den meinigen standen, gegenüber, ist nun zu erwähnen, dass die letzteren mit gewöhnlicher Lagerbierhefe aus einer Brauerei, und nicht mit reiner gezüchteter Hefe angestellt waren; es wäre nun denkbar, dass letztere entweder durch die Methode der Züchtung geschwächt worden sei und deshalb nur mehr den so leicht vergärhbaren Rohr- resp. Invertzucker anzugreifen vermöchte, oder dass nur eine bestimmte in der käuflichen Hefe enthaltene Hefenspecies die Galactose vergären könne, oder endlich, dass die Nährlösung und die sonstigen äusseren Bedingungen von besonderer nicht stets zu treffender Beschaffenheit sein müssten. Es muss weiteren Untersuchungen überlassen bleiben, aufzuklären, welche dieser Ursachen, oder ob mehrere derselben maassgebend sind und in welcher Weise das Misslingen der angeführten Versuche zu deuten ist. Dass nämlich meine Angabe über die Gährungsfähigkeit der Galactose richtig ist, wird durch folgende gefällige Privatmittheilung des Herrn Professor Tollens bestätigt. Derselbe schreibt mir, dass er mit Versuchen über Gährung verschiedener Zuckerarten beschäftigt ist, deren Abschluss noch aussteht und welche bei 10—17° C., und im Uebrigen genau unter den, für die

Versuche mit Raffinose (Ann. Chem. Pharm. 232, 202) angewandten Bedingungen angestellt wurden. Mit gewöhnlicher guter Lagerbierhefe und unter Zusatz von Hefenabkochung als Nährlösung hat nun Galactose, wenn auch langsamer als Rohrzucker, doch annähernd dieselbe Vergärung gezeigt und annähernd eben so viel Kohlensäure geliefert wie dieser; aber auch Arabinose hat, obzw. viel langsamer, zu gären begonnen und nicht unbedeutende Mengen Kohlensäure entwickelt. Insofern also positive Resultate überhaupt erreichbar und von verschiedenen Seiten (Pasteur, Fudakowsky, Tollens) gleichfalls unzweifelhaft constatirt sind, glaube ich daher, dass Galactose unbedingt als gärungsfähig zu bezeichnen ist; die näheren Bedingungen der Gärungsfähigkeit zu ermitteln, muss allerdings ferneren Forschungen vorbehalten bleiben, und aus den so verschiedenen Angaben über die Gärung der Galactose und des Milchzuckers, ebenso auch wie aus der Gärungsfähigkeit der Arabinose (welche wiederum Scheibler und auch ich nicht constatiren konnten) geht hervor, dass dieselben vielleicht nicht ganz so einfach sind, als gewöhnlich angenommen wird; Herr Professor Tollens ist übrigens mit diesbezüglichen Untersuchungen, wie oben angeführt, bereits beschäftigt.

Betreffs des Galactans sei noch bemerkt, dass dasselbe möglicherweise mit einer jener Substanzen identisch ist, die beim Extrahiren von Rübenschitzeln nach Scheibler's Verfahren im Rübenmarke zurückbleiben und durch Ausziehen mit Wasser aus demselben isolirt werden können; sowohl Scheibler¹⁾ als Tollens²⁾ haben das Vorhandensein dieser Stoffe wahrgenommen und sie rein darzustellen gesucht, auch giebt Scheibler ausdrücklich an, dass die Rotation eines solchen gummiartigen Körpers über + 200° betragen habe, während Tollens denselben als rechtsdrehend und bei der Inversion eine nicht näher bestimmbarer Zuckerart gebend beschreibt. Hierzu kommt noch, dass ich aus einer kleinen Menge solchen Gummis, die ich bereits vor längerer Zeit durch Dr. Schulz erhielt, bei der Oxydation Schleimsäure darstellen konnte, deren Entstehung wohl jedenfalls auf eine der Galactose nahe stehende Muttersubstanz deuten dürfte.

Da ich aus ca. 300 Litern dünnem Aussüsswasser etwa 30 g reine Substanz erhielt, so kann deren ursprüngliche Menge nicht ganz unbedeutend gewesen sein, und ist es klar, dass die Anwesenheit eines solchen Stoffes die Ergebnisse der Wasser-Polarisation unter Umständen völlig werthlos machen kann, wie dies auch der eingangs angeführte Reinheitsquotient von 118 beweist; auch die Bestimmung der

¹⁾ Neue Zeitschrift für Zuckerindustrie 3, 341.

²⁾ Zeitschrift für Zuckerindustrie 30, 513; 35, 481.

Raffinose nach Creydt's Schleimsäure-Methode in Melassen und der gleichen Producten würde durch einen grösseren Gehalt derselben an γ -Galactan ungenau werden. Jedenfalls aber ist die Existenz dieses Körpers in der Rübe ein neuer Beweis dafür, dass nur die Alkohol-Extraction, eventuell die Sickel'sche Alkohol-Polarisation, irgend verlässliche Anhaltspunkte über den Zuckergehalt derselben zu ertheilen vermag.

214. Johannes Wislicenus: Ueber Chlorderivate der Krotonsäuren.

(Eingegangen am 28. März: mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Im letzten Hefte des Journals für praktische Chemie (Bd. 35, 257) berichten A. Michael und G. M. Browne unter dem Titel: »Ueber Alloisomerie in der Krotonsäurerreihe«, dass es ihnen gelungen sei, durch Addition von Bromwasserstoff an die Tetrosäure die wirkliche β -Chlorkrotonsäure darzustellen. Die früher dafür gehaltene Säure von 90—92° Schmelzp. wird damit zur »alloisomeren« α -Bromkrotonsäure. Die entsprechende »Allo- β -Bromkrotonsäure« konnten sie bis dahin nicht erhalten; sie hoffen indess, die noch fehlende Allo- α -Chlorkrotonsäure durch Einwirkung von Alkalien auf α - β -Dichlorbuttersäure zu gewinnen und behalten sich den betreffenden Versuch vor.

Geleitet durch bestimmte theoretische Ansichten über die räumliche Lagerung der Atome in organischen Molekülen, welche als nächstes Heft der Abhandlungen der königl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften in Kürze erscheinen werden, habe ich diese vierte Chlorkrotonsäure bereits vor einigen Monaten dargestellt und erlaube mir in Kürze Folgendes darüber mitzutheilen:

Wird in eine Schwefelkohlenstofflösung der festen Krotonsäure ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet, so findet unter merkbarer Wärmeentwicklung die Bildung von α - β -Dichlorbuttersäure statt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein Krystallbrei, welcher auf dem Saugfilter die feste α - β -Dichlorbuttersäure hinterlässt. Die abfiltrirten Oele enthalten von derselben noch gewisse Mengen in Lösung, scheinen aber hauptsächlich aus der geometrisch isomeren und einer zweiten flüssigen Verbindung zu bestehen. Durch wiederholtes Umkristallisiren aus wenig Aether, in welchem sie ausserordentlich leicht löslich ist, und Abpressen wird die feste α - β -Dichlor-