

0.1796 g Substanz gaben 0.0562 g Wasser und 0.2804 g Kohlensäure.
 0.2022 g Substanz gaben 0.0586 g Wasser und 0.3126 g Kohlensäure.
 0.1832 g Substanz gaben 32.5 ccm Stickstoff bei 16° und 735 m Druck.
 0.1717 g Substanz gaben 31 ccm Stickstoff bei 17.5° und 735 m Druck.

Ber. für obige Formel	Gefunden		
C 42.86	42.59	42.2	pCt.
H 2.85	3.4	3.21	>
N 20.00	19.98	20.19	>

Wird dieser Körper nur kurze Zeit mit Phenol erwärmt und aus diesem Gemisch dann wieder durch Zusatz von Natronlauge isolirt, so zeigt er beim Schmelzen ganz dasselbe Verhalten wie das von van Romburgh erhaltene Product. Er schmilzt dann, wie jenes, unter vorausgegangener Zersetzung bei ca. 225°. Doch ist er etwas dunkler gefärbt als jenes. Diese Differenzen in Farbe und Verhalten bei der Schmelzpunktbestimmung mögen wohl ebenfalls ihre Ursache in der abweichenden Darstellung der vermutlich identischen Körper haben. — Es ist also auch durch diese Reaction eine Herausnahme der an Stickstoff gebundenen Nitrogruppen aus dem Nitramin bewirkt worden, wie sie van Romburgh mittelst Phenol erzielte. Beim Beginn der Reaction mag Oximbildung eingetreten, diese aber durch das Entstehen von freier Säure bei der Eliminirung der Nitrogruppen wieder aufgehoben sein.

Zum Schlusse möge es mir gestattet sein, Hrn. Prof. Dr. V. Meyer für seinen Rath bei der Ausführung dieser Untersuchungen meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

673. Edmund O. von Lippmann: Ueber eine im Rübenzucker vorkommende reducirende Substanz.

(Eingegangen am 11. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Vorhandensein reducirender Eigenschaften bei verschiedenen Producten der Zuckerindustrie, insbesondere bei Rohzuckern, welche der ganzen Art ihrer Herstellung und ihrer sonstigen Beschaffenheit gemäss Invertzucker nicht enthalten können, hat in den letzten Jahren vielfach die Aufmerksamkeit der beteiligten Kreise erregt und eine Reihe wichtiger Arbeiten über die Bestimmung des wirklichen Invertzuckers neben Rohzucker veranlasst, in deren Verlaufe wiederholt und von verschiedener Seite darauf hingewiesen wurde, dass in den Roh-

zuckern des Handels Stoffe vorhanden sein müssten, welche, ohne Invertzucker zu sein, doch ein diesem analoges Reductions-Vermögen aufwiesen. Keiner dieser Stoffe ist jedoch bisher isolirt worden, so dass eine zufällige Beobachtung, die kürzlich zur Darstellung und Identificirung einer derartigen Substanz geführt hat, nicht ohne Interesse sein dürfte.

Das betreffende Ausgangsmaterial bestand in einer ätherischen Mutterlauge, welche beim Ausschütteln eines gewöhnlichen Rohzuckers (I. Product) mit Aether, in der Weise wie ich sie vor einer Reihe von Jahren bei der Darstellung des Vanillins beschrieben habe, gewonnen worden war und einen ganz eigenthümlichen aromatischen Geruch zeigte; beim Verdunsten des Aethers blieb, neben einigen schön ausgebildeten kleinen Zuckerkristallchen und einer fettigen, schwach nach Vanille riechenden Masse, eine Substanz von grossem Krystallisierungsvermögen zurück, welche breite, an den Wandungen der Schale anliegende und über deren Rand hinaus efflorescirende Blätter bildete und durch Umkrystallisiren aus Aether leicht gereinigt werden konnte. In reinem Zustande zeigte sie weisse glänzende Krystalle, löste sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schmolz bei 102—103°, verdampfte bei 240°, und war unzersetzt in schönen glänzenden Blättchen sublimirbar, wobei sich ein erstickender, heftig zum Husten reizender Geruch bemerkbar machte.

Allen diesen Eigenschaften gemäss war die Vermuthung gerechtfertigt, dass die Substanz Brenzcatechin sein könne, und durch einige weitere Versuche wurde dieselbe zur Gewissheit erhoben: die Lösung reduciret nämlich Silber- und Platinsalze schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung beim Erwärmen, gab mit verdünntem Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, die auf Sodazusatz in ein tiefes Violettrot umschlug, und lieferte mit Bleiessig einen weissen, in Wasser unlöslichen, in Essigsäure löslichen Niederschlag der charakteristischen, durch ihren hohen Bleigehalt (65.6 pCt.) ausgezeichneten Bleiverbindung.

Das hiermit nachgewiesene Vorkommen von Brenzcatechin im Rohzucker bietet ein besonderes Interesse mit Rücksicht auf das hervorragende Reductionsvermögen dieses Körpers; einige Splitterchen genügen z. B. schon, um beim Schütteln derselben (in wässriger Lösung) mit concentrirter Silbernitrat-Lösung, bereits in der Kälte fast sofortige Schwärzung hervorzurufen, die rasch bis zur Abscheidung einer dichten Fällung von metallischem Silber fortschreitet. Fehling'sche Lösung wird ebenfalls kräftig reducirt, und zwar wurden, nach Versuchen des Hrn. H. Siber, Chemiker der hiesigen Raffinerie, aus 50 ccm Fehling'scher Lösung, unter anfänglicher Grünfärbung derselben, durch 3 Minuten andauerndes Kochen ausgeschieden: von 100 Milligramm Brenzcatechin eine, 64 mg Kupfer (oder 32.8 mg

Traubenzucker) äquivalente, von 200 Milligramm eine, 187 mg Kupfer (oder 95.7 mg Traubenzucker) äquivalente Menge Kupferoxydul. Die Reduction scheint übrigens, je nach den äusseren Umständen (Concentration, etc.) veränderlich zu sein, auch zeigen sich vor Abscheidung des Kupferoxyduls häufig die missfarbigen, zwischen grün und roth schwankenden Trübungen, die man bei der Untersuchung von Rüben-säften mittels Kupferlösung oft zu beobachten Gelegenheit hat. Anders wie die Fehling'sche verhält sich die Soldaini'sche Lösung: aus dieser wurde unter obigen Umständen selbst durch 5 Minuten andauerndes Kochen kein Kupferoxydul ausgeschieden, sondern es trat nur Grün-färbung ein, so dass diess ein Grund mehr ist, um die, von Boden-bender und Scheller so bewährt gefundene Soldainische Lösung, ausschliesslich zur Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker zu verwenden.

Was die Herkunft des Brenzcatechins im vorliegenden Falle anbelangt, so sind hierüber zweierlei Ansichten möglich, zwischen denen eine Entscheidung noch aussteht, obwohl beide durch Wahrscheinlichkeitsgründe gestützt werden können. Nach Versuchen Hoppe-Seyler's, Munk's, Gautier's und Ledderhose's ergeben fast alle Kohlehydrate, sowie einige Derivate derselben, beim Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperaturen (180—280°), sowie beim Erhitzen mit starken Alkalien (Natron, Baryt) etwas Brenzcatechin, woraus sich auch das von Pettenkofer und Buchner beobachtete Vorkommen dieses Körpers in den Producten der trockenen Destillation des Holzes (Holzessig u. dgl.) erklären lässt; hiernach ist die Annahme zulässig, dass im Laufe der Fabrication aus Zucker oder dessen Zersetzungsp producten etwas Brenzcatechin gebildet werden könne. Schon früher hatte ich Gelegenheit wahrzunehmen, dass bei der Erzeugung von Candis aus reinstem Krystallzucker, wobei dieser andauernd hohen Temperaturen in Berührung mit Wasser ausgesetzt ist, bei Eintritt des Sauerwerdens (welches zuweilen durch Fehler der Fabrication verursacht wird) sich, neben anderen Substanzen, auch Brenzcatechin bildet, neben welchem unter Umständen auch etwas Protocatechusäure auftritt, deren Vorhandensein unter den Zersetzungsp producten des Zuckers schon Gautier bemerkte; es scheint also, dass die oben angeführte hohe Temperatur zum Theile auch durch eine, zwar etwas niedrigere, aber längere Zeit anhaltende ersetzt werden kann.

Es lässt sich jedoch auch vermuten, dass das Brenzcatechin, oder eine dasselbe liefernde Muttersubstanz schon aus der Rübe stamme, in der ja auch das zur selben Reihe gehörige Vanillin vorkommt; es wäre hierbei allenfalls das Harz, sowie die Gerbsäure der Rübe ins Auge zu fassen, welche Substanzen (die zwar schon von Dubrunfaut, Michaelis und Anderen bemerkt, jedoch niemals

näher untersucht wurden), der Analogie nach, in Beziehung zum Brenzcatechin stehen könnten. In dieser Richtung ist noch anzuführen, dass, wie ich mich schon vor Jahren überzeugte, die Beobachtung von Gorup-Besanez, welcher Brenzcatechin in den herbstlich gelben Blättern des wilden Weinstockes vorfand, auch bei solchen Rübenblättern zutrifft; eine kleine Menge Substanz konnte am Schmelzpunkt (104°), der Sublimirbarkeit und den Farbenreactionen mit Sicherheit als Brenzcatechin erkannt werden. Neben demselben wurde eine sehr geringe Menge einer in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslichen krystallisierten organischen Säure beobachtet, die fast ganz die nämlichen Farbenreactionen gab und beim Erhitzen einen Stoff lieferte, der, soweit aus den äusseren Eigenschaften geschlossen werden konnte, unzweifelhaft Brenzcatechin war; das kleine zur Analyse eben reichende Quantum der Säure ergab 59.10 pCt. C, 5.62 pCt. H und 35.28 pCt. O, was auf eine aromatische Carbonsäure $C_9H_{10}O_4$ sehr gut passen würde; zur weiteren Untersuchung fehlte es jedoch an Material.

Es sei ausdrücklich erwähnt, dass durch obige Mittheilung das Brenzcatechin keineswegs als eine im Rohzucker stets oder oft vorkommende, oder etwa als die reducirende Substanz par excellence bezeichnet werden soll; solche Schlussfolgerungen aus einer vereinzelten Beobachtung verbieten sich von selbst, und nur vielseitige Untersuchungen könnten feststellen, ob demselben neben oder unter anderen Substanzen reducirender Natur (z. B. Vanillin, Furfurol, Abbauprodukte des Zuckers und dergl.), eine regelmässige Rolle zufällt. Zu solchen Untersuchungen würden sich besonders gewisse im Handel vorkommende und von den Zuckerexporteuren bekannte und vermiedene Rohzucker eignen, welche bei der Uebernahme tadellos erscheinen, bei der Ablieferung im Auslande sich aber stets erheblich nachgedunkelt und reducirend erweisen, woraus dann der Käufer auf Gegenwart von Invertzucker zu schliessen und entsprechende Abzüge am Preise zu machen pflegt. Da das Brenzcatechin, obwohl es bei vielen Reactionen durch Erhitzen und Schmelzen mit Alkalien gebildet wird, dennoch in alkalischer Lösung an der Luft unbeständig ist und unter Bräunung und Abscheidung dunkelgefärbter Zersetzungspoducte allmälig zerfällt, so könnte sein Auftreten bei derartigen Erscheinungen mit im Spiele sein; auch lässt sich aus der angeführten Eigenschaft vermuten, dass die grösste Menge dieser Substanz, sei ihre Herkunft welche immer, bei Arbeit mit stark alkalischen Säften im Laufe der Fabrication wieder zerstört werde und nur bei der jetzt vielfach üblich gewordenen Arbeitsweise mit möglichst geringer Alkalität in weiterem Umfange (zunächst) erhalten bleibe.