

538. Edmund O. von Lippmann: Ueber organische  
Säuren aus Rübensaft.

(Eingegangen am 29. October.)

Wie ich schon bei früheren Gelegenheiten<sup>1)</sup> angegeben habe, kommen in den Kalkniederschlägen, die sich besonders zu Beginn der Campagne und bei Verarbeitung unreifer Rüben in den Verdampfapparaten auszuscheiden pflegen, Aepfelsäure, Weinsäure, sowie noch verschiedene andere organische Säuren vor; da ich keine Aussicht habe, diesbezüglich begonnene Arbeiten jetzt noch weiter fortzusetzen, und da ferner, infolge der heutzutage scharf und exact durchgeföhrten Saftreinigung, solche Niederschläge (die man vor etwa zehn Jahren noch fast allerorten erhalten konnte) gegenwärtig kaum mehr zu beschaffen sind, so gestatte ich mir im Nachstehenden die Resultate, soweit solche überhaupt erzielt wurden, in Kurzem darzulegen.

Dass die Rüben Aepfel- und Weinsäure enthalten, führen fast sämmtliche Lehr- und Handbücher übereinstimmend an, jedoch zumeist ohne auf sichere Quellen hinzuweisen. Betreffs der Aepfelsäure hat bereits Sickel<sup>2)</sup> darauf aufmerksam gemacht, dass die Angaben von Dubrunfaut, Braconnot und Payen zweifelhafter Natur sind; Dubrunfaut's Aepfelsäure ist nach Michaëlis Citronensäure gewesen, die Natur jener »Aepfelsäure«, die nach Leyde<sup>3)</sup> zuweilen die Oxalsäure der Rübensafte begleiten soll, ist unaufgeklärt geblieben, und worauf sich ein in Husemann's »Pflanzenstoffen« (II. Aufl., Bd. I, 530) angeführtes Citat Buchner's gründet, konnte ich leider, da mir das angegebene »Repert. Pharm. 95, S. 175« unzugänglich blieb, nicht ermitteln. — Was die Weinsäure anbelangt, so habe ich bestimmte Hinweisungen überhaupt nicht aufzufinden vermocht und auch Husemann's Werk (loc. cit.) enthält solche nicht.

Die Aufarbeitung der Kalkniederschläge erfolgte ganz nach der schon früher beschriebenen Weise<sup>4)</sup>, und da dieselben, neben anderen Stoffen, auch ziemlich viel Citronensäure und etwas Oxalsäure enthielten, so ermöglichte es nur die sehr beträchtliche zur Verfügung stehende Menge, überhaupt zu einem Ergebnisse zu gelangen, denn wie bekannt, sind die Trennungsmethoden, auch die zumeist empfohlenen, z. B. die Harten's. (Behandlung der Bleisalze mit verdünnter Essigsäure bei 50—60°, wobei nur äpfelsaures Blei gelöst wird), und die

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 34, 645; 40, 424.

<sup>2)</sup> Ebenda 27, 780.

<sup>3)</sup> Ebenda 1, 566.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XI, 707; XII, 1649; XIV, 1183; XVI, 1078.

Barfoëd's (Versetzen der concentrirten Lösung der neutralen Ammoniaksalze mit 7—8 Vol. Alkohol von 97 pCt., wobei blos äpfelsaures Ammoniak in Lösung bleibt), unvollkommen und sehr langwierig. Auffällig war namentlich, dass die, aus scheinbar schon ganz reinen Kalksalzen abgeschiedenen freien Säuren, selbst nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation, nicht zum Krystallisiren zu bringen waren, sondern dass dies erst gelang, als sie zunächst nochmals in Bleisalze übergeführt und aus diesen neuerdings in Freiheit gesetzt wurden.

Die schliesslich rein erhaltene Äpfelsäure krystallisierte nach langem Stehen des dicken Syrups in Büscheln glänzender zerfliesslicher Nadeln, die gegen  $100^{\circ}$  schmolzen und sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig aber in Aether lösten. Die verdünnte wässrige Lösung war linksdrehend; Herr Geheimrath Prof. Dr. Landolt hatte die besondere Güte, das Präparat näher zu untersuchen, und gab darüber am 1. Juni 1884 folgende briefliche Auskunft, für welche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage: »Der Gehalt der Lösung wurde durch Titiren ermittelt; Lösungsmittel war Wasser; in 100 Gewichtsteilen Lösung waren enthalten 8.66 Äpfelsäure = p, sowie 91.34 Wasser = q; bei  $20^{\circ}$  C beträgt  $\alpha_D = -1.96^{\circ}$ . Die von G. H. Schneider (Ann. Chem. Pharm. 207, 263) gegebene Formel  $\alpha_D^{20} = -(5.891 - 0.08959 q)$  giebt für q = 91.34 den Werth  $\alpha_D = -2.29^{\circ}$ . Hiernach liegt also die gewöhnliche, sogenannte linksdrehende Äpfelsäure vor.« Dies bestätigte auch die Analyse einiger Verbindungen. Das Kalksalz,  $(C_4H_5O_3)_2Ca + 6H_2O$ , scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung des neutralen Salzes in etwas erwärmerter verdünnter Salpetersäure in schönen Krystallen ab, die in heissem Wasser löslich, in Alkohol unlöslich sind und das Wasser erst bei über  $175^{\circ}$  verlieren;  $C_8H_{10}CaO_{10}$  erfordert 18.30 pCt. CaO, gefunden sind 18.22 pCt.; Wasser sind 6 Moleküle vorhanden (nicht 4 oder 8, wie sich in der Literatur angegeben findet), entsprechend 25.92 pCt. (ber. 26.09 pCt.), doch ist es schwierig, zu constantem Gewicht zu kommen. Das Silbersalz ist, aus dem neutralen Alkalosalz mit Silbernitrat frisch gefällt, ein weisses Krystallpulver und enthält 62.12 pCt. Silber (für  $C_4H_4Ag_2O_5$  berechnet 62.07 pCt.).

Die Weinsäure bildete schöne klare Krystalle vom Schmp.  $135^{\circ}$ , die in Wasser sehr leicht, in Weingeist ziemlich, in Aether sehr wenig löslich waren und beim Erhitzen den bekannten Geruch nach verbrannten Zucker verbreiteten. Obwohl aus dem nämlichen Niederschlage wie die Äpfelsäure gewonnen, war diese Weinsäure doch die rechtsdrehende Modification: für C = 10 wurde bei  $t = 18^{\circ}$  gefunden  $\alpha_D = +13.64^{\circ}$ , während die Formel  $\alpha_D = +(15.16 - 0.131c)$ , die für  $t = 20^{\circ}$  und  $c = 0.5 - 15$  gilt,  $\alpha_D = +13.75^{\circ}$  ergiebt (nach Landolt). Das Kalksalz,  $C_4H_4CaO_6 + 4H_2O$ , enthielt 27.54 pCt.

Wasser (berechnet 27.69 pCt.) und wasserfrei 29.69 pCt. (berechnet 29.78 pCt.)<sup>1)</sup>.

Von den neben der Weinsäure und Aepfelsäure vorhandenen Substanzen konnte nur noch eine gefasst werden, und zwar Dank ihrer grossen Löslichkeit in Aether; sie erwies sich als Glutarsäure (normale Brenzweinsäure), welche meines Wissens in vegetabilischen Producten noch nicht beobachtet worden ist<sup>2)</sup>. Die freie Säure (enthaltend 45.37 pCt. C, 6.18 pCt. H, 48.45 pCt. O, ber. für  $C_5H_8O_4$  45.46 pCt. C, 6.06 pCt. H, 48.48 pCt. O) krystallisierte in kleinen glänzenden Prismen, schmolz bei 96° (uncorr.) und löste sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether; das Silbersalz schied sich aus heissem Wasser in feinen verwachsenen Nadeln aus und enthielt 62.35 pCt. Ag, während sich für  $C_5H_8Ag_2O_4$  62.42 pCt. berechnet; das Zinksalz ergab 33.18 pCt. Zn (ber. für  $C_5H_8ZnO_4$  33.33 pCt.) und die kalt gesättigte Lösung lieferte beim Erhitzen den bekannten körnigen Niederschlag, welcher unter dem Vergrösserungsglase betrachtet die charakteristischen Täfelchen mit einspringenden Winkeln zeigte. Das Vorkommen der Glutarsäure ist hauptsächlich wegen ihrer Beziehungen zur Glutaminsäure, dem Glutamin und der  $\alpha$ -Oxyglutarsäure von Interesse, welche Ersteren bekanntlich in Rüben und Rübenproducten häufig auftreten, während von der Letzteren das Vorhandensein in der Melasse erwiesen ist. Bei der Beschreibung der  $\alpha$ -Oxyglutarsäure<sup>3)</sup> habe ich seiner Zeit unterlassen, anzugeben, dass sie schwach rechtsdrehend ist ( $\alpha_D$  betrug nach der Formel  $\frac{100\alpha}{l, p. d.}$  in dreiprocentiger Lösung bei 19°, + 1.76°), weil dieser, durch blass einmaligen Versuch gewonnene Befund, den weiter zu verfolgen es an Material fehlte, mir völlig unvereinbar mit der Angabe in Liebig's »Neuem Handwörterbuch der Chemie« (Bd. II, S. 1167) schien: »Die wässrige Lösung (der Oxyglutarsäure) dreht die Polarisationsebene nach links, das specifische Drehungsvermögen ist = - 9.15°«. Durch eine Stelle in van't Hoff's »Dix années« (S. 32) aufmerksam gemacht, befragte ich indessen kürzlich nochmals Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Landolt über

<sup>1)</sup> Ordonneau (*Bull. Soc. chim.* III, 6, 261) hat im Traubensaft ebenfalls Linksäpfelsäure und Rechtsweinsäure nachgewiesen, deren Kalksalze ein Doppelsalz bilden, und die selbst zu einer, der Traubensäure analogen »Tartroäpfelsäure« zusammentreten sollen; seine Vermuthung, dass die Glycolsäure, die Erlenmeyer, und die Glyoxylsäure, die Brunner und Amard im Traubensaft auffanden, derartige »Tartroäpfelsäure« gewesen seien, scheint mir indess keineswegs genügend bewiesen (s. auch weiter unten).

<sup>2)</sup> Wohl aber in animalischen: nach Buisine (*Compt. rend.* 107, 789) enthält der Wollschweiss u. A. auch Glutarsäure, Glycolsäure, Bernstein-, Aepfel- und Oxalsäure in freiem Zustande und in Form von Kalisalzen.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1156.

diese Sache, und hatte derselbe die Güte, ihr nachzuforschen und dabei festzustellen, dass in obiger Angabe ein Irrthum unterlaufen ist: in der Originalabhandlung Ritthausen's<sup>1)</sup> ist nämlich gesagt, — 9.15° sei die beobachtete Ablenkung der Lösung an der Ventzke'schen Saccharimeterskala für eine Schicht von 2 dm, während die daraus berechnete specifische Drehung zu — 1.98° angegeben wird. Hier-nach stimmen also die Zahlen innerhalb der Grenzen des Beobach-tungsfehler überein, und die  $\alpha$ -Oxyglutarsäure aus Melasse ist dem-nach als die rechtsdrehende Modification dieser Substanz zu betrachten; die richtige Ziffer für die Rotation findet sich übrigens auch in Landolt's Werk »Das optische Drehungsvormögen organischer Substanzen« auf S. 221 angegeben, da aber die Säure darin unter dem älteren Namen »Glutansäure« aufgeführt wird, habe ich sie daselbst übersehen.

Während die bisher genannten Substanzen aus Niederschlägen gewonnen waren, die sich bei Verarbeitung unreifer Rüben in den Verdampfapparaten ausschieden, entstammen die im Nachstehenden beschriebenen eigenthümlichen Absätzen, die sich, ebenfalls zur Zeit des ersten Beginnes der Campagne, jedoch beim Vorwärmern der gekalkten Säfte gebildet hatten, und deren Zusendung ich Hrn. Director Siegert sen. verdankte. Ausser Oxalsäure, welche wohl den wesentlichsten Bestandtheil ausmachte und die sehr feste, krystallini-sche Structur der kalkigen Masse bedingte, enthielt der eine Absatz noch zweierlei Säuren in fassbarer Menge, von denen die eine äusserst leicht, die andere nur sehr wenig in Aether löslich war. Die letztere erwies sich als gewöhnliche Bernsteinsäure, die übrigens nach Angabe einiger, auch neuerer Werke<sup>2)</sup> als Bestandtheil des Rübensaftes be-reits bekannt sein soll, — wofür ich allerdings nirgendwo einen sicheren Beleg habe auffinden können; sie krystallisierte, nach langem Stehen der Lösung, in Blättchen vom Schmp. 180°, war sublimirbar (unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe) und löste sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nur ganz wenig; das weisse Silbersalz enthielt 64.83 pCt. Silber (für  $C_4H_4Ag_2O_4$  ber. 65.06 pCt.), das Barytsalz 53.96 pCt. Baryum (für  $C_4H_4BaO_4$  ber. 54.15 pCt.). Die zweite, in Aether leicht lösliche Säure, welche nur in geringer Menge vorhanden war, krystallisierte auch in reinem Zustande nur äusserst schwierig und langsam und bildete weisse Blätter und Nadeln, die sich in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser nur wenig lösten, bei 148° schmolzen und bei vor-sichtigem Erhitzen ein Sublimat federartiger Krystalle gaben; sie ent-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 5, 354.

<sup>2)</sup> z. B. Wiechmann: »Sugar Analysis«, New-York 1890, 84; Bauer: »Gährungstechnische Untersuchungen«, 1891, 157.

hielt 49.18 pCt. Kohlenstoff, 6.92 pCt. Wasserstoff, 43.90 pCt. Sauerstoff, woraus sich die Formel  $C_6H_{10}O_4$  berechnet, welche 49.32 pCt Kohlenstoff, 6.85 pCt. Wasserstoff, 43.83 pCt. Sauerstoff verlangt; das krystallinische Silbersalz ergab 59.89 pCt. Silber (für  $C_6H_8Ag_2O_4$  ber. 60.00 pCt.), das ebenfalls krystallinische Barytsalz 48.66 pCt. Baryum (für  $C_6H_8BaO_4$  ber. 48.75 pCt.), so dass hiernach, sowie allen äusseren Eigenschaften gemäss die Säure als normale Adipinsäure anzusprechen ist.

Der zweite der oben erwähnten Absätze, der sich wesentlich während einer Betriebsunterbrechung aus dem hierbei stark abgekühlten Saft ausgeschieden hatte und eine dünne, sehr harte Kruste strahlig-krystallinischen Gefüges darstellte, bestand ebenfalls wesentlich aus Oxalsäure; Bernsteinsäure war nicht isolirbar, ebensowenig eine andere in Aether schwerlösliche Substanz. Dagegen nahm der Aether eine Säure auf, die aber weder aus dem Rückstande direct, noch aus dem zunächst gewonnenen Kalksalze rein zu erhalten war, sondern erst aus einem ätherischen Auszuge der vorsichtig fast bis zur Trockne eingedickten Masse, die bei der Zerlegung des Bleisalzes hinterblieb. Die zuletzt ganz reine Säure krystallisierte in kleinen, weissen, harten Prismen vom Schmelzpunkt  $78^{\circ}$  (uncorr.), war luftbeständig, nicht zerfliesslich, löste sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, enthielt 31.49 pCt. Kohlenstoff, 5.49 pCt. Wasserstoff, 63.02 pCt. Sauerstoff und erwies sich daher als Glykolsäure,  $C_2H_4O_3$ , welche Formel 31.58 pCt. Kohlenstoff, 5.27 pCt. Wasserstoff, 63.15 pCt. Sauerstoff erfordert. Das Silbersalz lieferte 60.00 pCt. Silber; die Differenz gegenüber dem für  $C_2H_3AgO_3$  berechneten Gehalte von 59.01 pCt. dürfte wohl dadurch zu erklären sein, dass diese Verbindung unbeständig und empfindlich ist, indem sie sich schon etwas schwärzt, während sie aus dem anfangs flockigen amorphen Zustande in den krystallinischen übergeht. Das Kalksalz schied sich beim Stehen seiner Lösung in Gruppen schön glänzender Nadeln ab; es enthielt 27.16 pCt. Krystallwasser (berechnet für  $(C_2H_3O_3)_2Ca + 4H_2O$  27.48 pCt.) und gab wasserfrei 29.31 pCt. CaO (berechnet 29.47 pCt.), war schwerlöslich in Wasser und ganz unlöslich in Alkohol; mit oxalsaurem Kalk scheint es ein in kaltem und heissem Wasser so gut wie unlösliches basisches Doppelsalz zu bilden, doch reichte das Material zur Untersuchung dieser Verhältnisse nicht aus.

Im Zusammenhange mit diesem Vorkommen der Glykolsäure dürfte eine auffällige Erscheinung stehen, die sich zur nämlichen Zeit im Betriebe geltend machte: bei der Filtration der Säfte schieden dieselben nämlich zuweilen ein weisses Pulver aus, das bald eine längere Periode hindurch bemerklich blieb, bald wieder rasch verschwand — ohne dass sich sonst irgend etwas Besonderes zeigte, mit Ausnahme einer ganz ungewöhnlich starken, häufig fast unerträglichen

**Ammoniakentwickelung.** Von diesem Pulver erhielt ich eine, leider nur kleine, Sendung und konnte davon auch später keine weitere Probe mehr bekommen, da man einen Vorrath nicht aufbewahrt hatte, die Ausscheidung aber, als man inzwischen reife Rüben von anderen Feldern zur Verarbeitung nahm, verschwunden war und nicht mehr wiederkehrte. Das Pulver erwies sich als in Wasser, Alkohol, Aether und allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und zeigte, mit Wasser ausgewaschen und von geringen Beimengungen durch wiederholtes Aufmaischen und Absitzenlassen getrennt; eine fast rein weisse matte Farbe und völlig neutrale Reaction; am Platinblech erhitzt, verbrannte die Substanz unter Entwicklung sauer und brenzlich riechender Dämpfe und hinterliess nur eine ganz geringe Menge Asche, vorwiegend Kalk; Stickstoff enthielt sie, wider Erwarten, keinen, indem weder Erhitzen mit Natronkalk, noch mit Natrium eine Reaction ergab. Mit Säuren oder Alkalien verband sie sich nicht; hingegen wurde zufällig beobachtet, dass bei anhaltendem Kochen mit Wasser, besonders in der Druckflasche, eine theilweise Lösung oder, besser gesagt, Zersetzung stattfand, wobei die Flüssigkeit stark sauer wurde, zuletzt aber Trübung und Gelbfärbung eintrat. Es wurde daher schon vor diesem Zeitpunkte das Kochen unterbrochen und der Versuch gemacht, die Säure aus der Lösung zu isoliren; da dies aber wegen ihrer grossen Löslichkeit nicht genügend gelang, wurde zunächst das Kalksalz dargestellt, welches sich in jeder Hinsicht mit dem oben beschriebenen glykolsauren Calcium als identisch erwies: glänzende Nadeln, schwerlöslich in Wasser, ganz unlöslich in Alkohol, 27.52 pCt. Krystallwasser, wasserfrei 29.33 pCt. CaO enthaltend. Eine Analyse des weissen abgeschlämmten Pulvers, dessen Einheitlichkeit mangels einer brauchbaren Reinigungsmethode allerdings dahinstand, wurde mit dem Reste des Körpers unternommen und ergab, auf aschenfreie Substanz berechnet, 41.00 pCt. Kohlenstoff, 3.78 pCt. Wasserstoff, 55.22 pCt. Sauerstoff, was noch annähernd der Formel  $\text{COH}$  entspricht, welche 41.38 pCt. Kohlenstoff, 3.45 pCt. Wasserstoff, 55.17 pCt. Sauerstoff verlangt. Selbstverständlich muss aber der Körper ein viel höheres Molekulargewicht besitzen; Zusammensetzung und Eigenschaften desselben machen eine Analogie mit dem von H. Schiff<sup>1)</sup> beobachteten Hexaglyoxalhydrat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{13}$  (d. i.  $6\frac{\text{COH}}{\text{COH}} + \text{H}_2\text{O}$ ) nicht unwahrscheinlich, welches dieser Forscher als weisses, unlösliches, beim Kochen mit Wasser ebenfalls Glykolsäure abspaltendes Pulver erhielt, als er Salzsäure in eine eisessigsäure Lösung von Glyoxal einleitete.

Die Voraussetzung, dass Glyoxal in unreifen Rüben enthalten sein könne, ist allerdings vorerst eine rein hypothetische, die diesem

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 172, 1.

Stoffe zunächst stehende Glyoxylsäure ist es mir aber, obwohl nur in einem einzigen Falle, aus dem Stoffe ganz junger Rübenpflanzen zu isoliren gelungen, und zwar nach einer Methode, welche wesentlich identisch war mit der von Brunner 1876<sup>1)</sup> in ihren Grundzügen angegebenen und später<sup>2)</sup> genauer beschriebenen; allerdings ist dieselbe, auch wenn man die erforderliche grosse Menge Rohmaterial besitzt, so langwierig und unsicher in der Handhabung und so zweifelhaft im Erfolge (wenigstens bei Rübensaft), dass man sie heutzutage schwerlich mehr unverändert anwenden, sondern gewiss zu Phenylhydrazin, Hydroxylamin oder anderen, die Gewinnung derartiger Stoffe erleichternden Hülsmitteln greifen würde. Ohne auf jene Versuche einzugehen, die mit Misserfolgen endigten, d. h. zu dunklen, schmierigen, zähflüssigen Lösungen führten, sei nur erwähnt, dass einmal, obwohl nicht anders verfahren wurde als vorher und auch das Rohmaterial das nämliche war, ohne weiteres Krystallisation eintrat und eine Verbindung erhalten wurde, die zweifellos glyoxylsaurer Kalk war. Sie bildete weisse Prismen, löste sich nur wenig in Wasser, wurde durch Alkohol gefällt (und zwar anfangs gallertartig), und enthielt 21.56 pCt. C, 2.83 pCt. H und 25.14 pCt. CaO, während die Formel  $(C_2H_3O_4)_2Ca$  21.62 pCt. C, 2.71 pCt. H und 25.22 pCt. CaO erfordert. Das Silbersalz war ein schwerer krystallinischer Niederschlag, jedoch unbeständig und sich schwärzend, mit 55.02 pCt. Ag, während  $C_2H_3AgO_4$  54.27 pCt. verlangt; die aus dem Kalksalze mittelst Oxalsäure frei gemachte Säure ergab einen sehr sauren, in Wasser und Weingeist leicht löslichen Syrup, zeigte stark reducirende Eigenschaften (Bildung eines Silberspiegels aus ammoniakalischer Silberlösung), konnte aber auf keine Weise krystallisiert gewonnen werden; um sie noch näher zu charakterisiren, wurde die eine Hälfte des Syrups mit nascirendem Wasserstoff reducirt, die andere mit Salpetersäure oxydirt, und hierbei im ersten Falle Glykolsäure erhalten (Kalksalz mit 27.24 pCt. Wasser, wasserfrei mit 29.29 pCt. CaO), im letzteren Oxalsäure.

Von den im Vorstehenden beschriebenen Säuren gehören Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure der Reihe der Oxalsäure an, deren fünf erste Glieder demnach in Rübensaften nachgewiesen sind, Glykol- und Glyoxylsäure sind nächste Derivate der Oxalsäure und Äpfel- sowie Weinsäure solche der Bernsteinsäure; auf die zahlreichen engen Beziehungen, welche alle diese Körper untereinander verknüpfen, braucht nicht erst hingedeutet zu werden<sup>3)</sup>, ebensowenig darauf, dass

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 982.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 595.

<sup>3)</sup> Erinnert sei nur an die merkwürdigen elektrolytischen Synthesen von Bernsteinsäure aus Malonsäure, Adipinsäure aus Bernsteinsäure, u. s. f. (Crum-Brown und Walker, Ann. Chem. Pharm. 261, 107).

dieselben zumeist in der Natur sehr verbreitet sind und speciell auch in den meisten stark zuckerführenden Gewächsen auftreten. So z. B. kommen im Traubensaft Äpfel-, Wein-, Oxal-, Glycol- und Bernsteinsäure vor (welche letztere Brunner<sup>1)</sup> auch in unreifen Johannis- und Stachelbeeren, Bananen etc. entdeckte), im Saft der Zuckerhirse Oxal-, Äpfel- und Wein- (neben Citronen- und Aconit-) Säure<sup>2)</sup> und im Zuckerrohrsaft Äpfel-, Bernstein-, Wein- und Oxal- (neben Citronen- und Aconit-) Säure<sup>3)</sup>; Glyoxylsäure endlich fand Brunner<sup>4)</sup> im Saft grüner Weinreben, in Johannis- und Stachelbeeren, Pflaumen, Äpfeln, Rhabarber etc., und zeigte, dass sie während gewisser Entwickelungs-Stadien auch in den grünen Pflanzentheilen ganz allgemein verbreitet ist. Was die von Brunner hervorgehobene Bedeutung dieser Säuren für die Zuckerbildung betrifft, so sei nur darauf hingewiesen, dass Glyoxylsäure nach Maumené<sup>5)</sup> bei der Oxydation des Rohrzuckers mit Kaliumpermanganat auftritt, dass Glykolsäure, wie aus den Untersuchungen von Hlasiwetz und von Kiliani hervorgeht, ebenso wie Wein- und Oxalsäure, ein oft vorkommendes Oxydationsproduct verschiedener Zuckerarten ist, und dass Adipinsäure durch Reduction sowohl des Zuckers als der Schleimsäure gewonnen wird, so dass immerhin eine Beziehung dieser Substanzen zur Bildung der Zuckerarten sehr wohl denkbar erscheint. Falls wirklich, wie kaum mehr zu bezweifeln, Aldehyde zu den ersten Assimilationsproducten gehören, so bliebe in Berücksichtigung zu ziehen, dass auch solche Condensationen derselben vorkommen könnten, die zunächst zu Körpern von der Gattung des Hexaglyoxalhydrates führen, aus welchen dann durch weitere Abspaltung wieder Säuren hervorzugehen vermögen; endlich sei daran erinnert, dass der Aldehyd der Glykolsäure, welcher zwischen dem Formaldehyd und Glycerinaldehyd in der Mitte steht, befähigt sein muss, sich ebenso wie diese, ja vielleicht sogar leichter, zu Zuckerarten zu condensiren ( $3 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), und dass diese Reaction, angesichts der von Brunner erwiesenen allgemeinen Verbreitung der Glyoxylsäure und deren so leicht erfolgender Reduction zu Glykolsäure, auch im pflanzenphysiologischen Interesse jedenfalls einer gründlichen Untersuchung würdig wäre.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 603 ff.

<sup>2)</sup> Wiley und Maxwell, Wagner's Jahresbericht 1890, 931.

<sup>3)</sup> Erstere beiden Säuren, nicht aber zugleich die vier letzteren, beobachtete Winter, Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 38, 785.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIX, 595.

<sup>5)</sup> Bull. soc. chim. 30, 99.