

Concentrirte Salzsäure brachte beim Erhitzen auf dem Wasserbade in 2 Stunden den grössten Theil obiger Membran in Lösung. Die zum Syrup eingedampfte Masse wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, der geringe Rückstand in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und nach dem Eindampfen über Schwefelsäure gestellt. Es schieden sich Krystalle aus, welche salzsäurehaltig waren und die Formen des salzsauren Glucosamins zeigten. Fehling'sche Lösung wurde reducirt. Auf Thon abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, wogen sie 0.2 g. Die ursgrünliche Pilzhaut (in feuchtem, unreinem Zustande) betrug 110 g.

$C_6H_{13}NO_5 \cdot HCl$. Ber. Cl 16.47. Gef. Cl 16.21.

Diese Bildung von Glucosamin beweist, dass die Zellmembran des *Sorbosebacterium* resp. *Bacterium xylinum* nicht aus reiner Cellulose besteht, sondern auch einen chitinartigen Körper enthält. und dass diese Substanz nicht nur bei den höheren Pilzen, sondern auch bei den niedrigsten Vertretern der Pflanzenwelt vorkommt. was auch G. Ruppel¹⁾ bezüglich der Tuberkelbacillen wahrscheinlich gemacht hat.

74. O. Emmerling: Das Verhalten von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton gegen Hefe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 1. März.)

Der Erste, welcher aus Glycerin durch Oxydation mittels Salpetersäure oder auch durch Elektrolyse eine Substanz erhielt, welche alkalische Kupferlösung reducirt, war J. van Deen, wie E. Fischer²⁾ nachgewiesen hat. Grimaux³⁾ oxydirte Glycerin durch Platinschwarz, und gleichzeitig gewannen E. Fischer und Tafel⁴⁾ zunächst durch Salpetersäure, später besser durch Brom daraus eine stark reducirende Flüssigkeit. Grimaux glaubte, durch sein Verfahren direct den Glycerinaldehyd gewonnen zu haben, während Fischer und Tafel nachwiesen, dass das Oxydationsproduct wesentlich Dioxyaceton enthielt neben nur wenig Glycerinaldehyd. Allen drei Autoren gemeinsam ist die Angabe, das directe Einwirkungsproduct ihrer Oxydationsmittel auf Glycerin sei durch Hefe vergährbar; Fischer und Tafel⁵⁾ nahmen dies wenigstens bezüglich des Glycerinaldehyds an, während sie die Vergährbarkeit des Dioxy-

¹⁾ Z. phys. Ch. 26, 218. ²⁾ Fischer, diese Berichte 23, 2114.

³⁾ Grimaux, Compt. rend. 104, 1276.

⁴⁾ Diese Berichte 20, 3384; 21, 2634.

⁵⁾ Diese Berichte 22, 106a.

acetons durch Hefe als zweifelhaft ansahen; auch muss gleich hier bemerkt werden, dass diese Autoren in Fällen, in denen die glycerosehaltige Flüssigkeit längere Zeit gestanden hatte, keine Gährung mehr erzielen konnten.

Die wesentlichen Bestandtheile der Glycerose. Dioxyceton und Glycerinaldehyd, sind erst später von O. Piloty¹⁾ und A. Wohl²⁾ in reinem Zustande gewonnen worden, und es musste auffallen, dass diese sich der Vergährbarkeit unzugänglich erwiesen. Es konnte dies indessen an dem Hefematerial liegen. Ich habe daher im Einverständniss mit beiden Herren und durch Material von ihnen freundlichst unterstützt, diese Frage eingehender verfolgt, indem ich ausser gewöhnlicher Brauerei- und Brennerei-Hefe auch eine Reihe von Reihafen, nämlich: *Saccharomyces Pastorianus*, *S. ellipsoideus*, Logoshefe und *Schizosaccharomyces Pombe* auf Lösungen reinen Glycerinaldehyds und Dioxycetons einwirken liess.

Das Resultat war in allen Fällen ein negatives; auch Gemische beider Substanzen vergohren nicht.

Nun entschloss ich mich, die Grimaux'schen Versuche zu wiederholen.

Da das käufliche Platinschwarz sich als wenig wirksam erwies, stellte ich mir dasselbe nach der Methode von Löw³⁾ dar und erhielt so ein ganz vorzügliches Material. Mit reinem Glycerin erhitzte es sich unter Feuererscheinung, mit verdünntem trat immer noch lebhafte Erwärmung ein. 5 g mit 15 ccm Wasser verdünntes Glycerin liess man langsam auf 30 g Platinschwarz tropfen, saugte nach dem Erkalten die Flüssigkeit möglichst ab und wiederholte dies einigemal; zuletzt blieb das Gemisch 12 Stunden stehen. Es wurde nun wieder abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Die Flüssigkeit reagierte sauer und reducirte Kupfer- und Silber-Lösungen stark. Die Menge der reducirenden Substanz, auf Glucose berechnet, betrug 22 pCt. vom angewandten Glycerin. Auf die von Grimaux angegebene Höhe von 30—35 pCt. habe ich es nicht bringen können, eine Erfahrung, welche die Herren Fischer und Tafel bei ihrer Oxydationsmethode mit Salpetersäure ebenfalls gemacht haben.

Durch Verdampfen im Vacuum bei 30° wurde die Flüssigkeit concentrirt und von dem grössten Theil der Säure befreit, darauf mit Wasser verdünnt, mit etwas Magnesia und Hefenasche versetzt und mit Hefe bei 25° gehalten. In keinem Falle habe ich eine Gährung beobachten können. Dass an diesem negativen Ergebniss nicht etwa der Ueberschuss von Glycerin die Schuld trug, ist dadurch bewiesen,

¹⁾ Diese Berichte 30, 3166. ²⁾ Diese Berichte 31, 1800.

³⁾ Löw, diese Berichte 23, 289.

dass Glucose, in demselben Verhältniss mit Glycerin versetzt, mit derselben Hefe lebhaft vergohren wurde.

Diese Widersprüche mit den früheren Angaben sind nur so zu erklären, dass in allen Fällen, in denen Gährung beobachtet wurde, die ersten Oxydationsproducte des Glycerins durch Erwärmung bereits verändert waren; es ist ja bekannt, wie leicht Glycerose durch Alkali bereits in der Kälte in Acrose übergeht. In der That, wenn man die nach Grimaux erhaltene Flüssigkeit längere Zeit bei 60° hält, oder auch nur wiederholt zur Entfernung von Säure im Vacuum bei 40° concentrirt, wie es Grimaux gethan, so nimmt die Reductions-fähigkeit in der Kälte ab; versetzt man nun mit Hefe, so tritt eine allerdings recht schwache, aber deutliche, lang andauernde Kohlen-säureentwicklung ein; ich konnte in einem Falle, in welchem 5g Glycerin in 100 ccm Wasser verwendet waren, in 14 Tagen 5½ ccm Gas erhalten. Freilich, Alkohol nachzuweisen, ist mir nicht gelungen. Bedenkt man, dass in der Flüssigkeitsmenge von 15 ccm noch vielleicht 10 ccm Gas gelöst waren, so erhöht sich das Volumen desselben auf ca. 15 ccm. Die Glycerose selbst erscheint demnach nicht gährungs-fähig, erst nach ihrer Veränderung durch Erwärmen tritt Gährung ein; vielleicht entsteht ein Zucker mit 6 Kohlenstoffatomen; einen solchen direct nachzuweisen, ist jedoch bis jetzt nicht gelungen.

75. Robert Behrend: Ueber zwei Formen des β -Aminocroton-säureesters.

(Eingegangen am 1. März.)

Der Schmelzpunkt des β -Aminocrotonsäureesters wird sehr verschieden angegeben.

Precht (diese Berichte 11, 1193) fand ihn meist unscharf bei 25—28°, einmal bei 37°.

Duisberg (Annalen der Chemie 213, 171) giebt 20—21°, und 19.5°, je nach Art der Darstellung an, Collie (Ann. d. Chem. 226, 301) 33—34°, Conrad und Eppstein (diese Berichte 20, 3055) 37°.

Sieht man von kleineren Differenzen zunächst ab, so stehen sich die Angaben Duisberg's, rund 20°, und die der übrigen Forscher, rund 35°, gegenüber. Thatsächlich sind beide Angaben richtig, der Ester krystallisirt in zwei verschiedenen bei 20° und bei 33° schmelzenden Formen.

Stellt man den Ester nach der Methode von Conrad und Epstein durch Sättigen der ätherischen Lösung von Acetessigester mit Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniumnitrat unter Kühlung dar, so