

1 Mol. Säure ein Farbsalz mit den wesentlichen Eigenschaften der Farbbase, während die Anlagerung von 2 Mol. Säure eine Änderung des Farbcharakters bedingt. Da das Verhalten dieser Farbstoffe Ähnlichkeiten und Verschiedenheiten mit den Triphenyl-methan-Farbstoffen aufweist, soll eine eingehende Untersuchung der Spektren vorgenommen werden, um vielleicht auch auf diesem Wege etwas Klarheit in das noch nicht völlig gelöste Problem der Konstitution dieser wichtigen Farbstoffklasse zu bringen.

242. Edmund O. von Lippmann:
Kleinere pflanzenchemische Mitteilungen.

(Eingegangen am 22. September 1920.)

1. Auftreten von Malonsäure bei einem Gärungsvorgange.

Infolge Betriebsstörung blieb in einer Zuckerraffinerie der Inhalt eines mit Absüßwasser von hoher Reinheit gefüllten größeren Sammelfäßes längere Zeit unverarbeitet stehen und kühlte allmählich auf Fabriktemperatur und schließlich auch noch weiter ab; zur Vorsicht war ihm seitens des Siedemeisters gleich anfangs eine ziemliche Menge reines klares Kalkwasser zugesetzt worden. Wie nicht anders zu erwarten, trat alsbald stürmische Gärung ein, die gleich von Beginn an einen starken Geruch nach Essigsäure verbreitete. Nach einer Reihe von Tagen hatte sich dann die Oberfläche mit einer dicken weißen Schicht von solcher Festigkeit bedeckt, daß man sie in Stücken ausstechen und abheben konnte; sie bestand, laut Untersuchung von sachverständiger Seite, aus einem Gemische der verschiedensten Gärungserreger, unter denen Kahmhefen, Schimmelpilze und Bakterien überwogen, z. T. solche, die wie Leucorostoc mesenteroides dextran-artige Schleimmassen ausscheiden. Die Wände und den Boden des Gefäßes bedeckte ein schmieriger gelblicher Absatz, z. T. auch ein sandiger Gries; die Flüssigkeit jedoch hatte sich schließlich völlig geklärt, war kaum gefärbt, reagierte kaum sauer und verbreitete auch einen mehr esterartigen als sauren, keineswegs unangenehmen Geruch. Durch Zufall schloß die oberflächliche Deckschicht die Reste eines alten, vielfach zerrissenen Filtriertuches ein, und an die langen, in die Flüssigkeit herabhängenden Fasern hatten sich sehr schön ausgebildete, glänzende weiße, flache Krystalle angesetzt, die sie wie Fransen beschwerten und herabzogen; sie erwiesen sich als Calciumsalz einer organischen Säure.

Versuche, diese durch mineralische Säuren unmittelbar abzuscheiden, mißlangen, da Zersetzung eintrat. Das in der Kälte fast

unlösliche Salz löste sich aber in heißem Wasser und ließ sich dann unschwer in ein Bleisalz überführen, dessen Zerlegung mit Schwefelwasserstoff keine Schwierigkeit bot. Die aus dem vorsichtig eingedickten Filtrat krystallisierende Säure war

Malonsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$

(ber. 34.62% C, 3.84% H, 61.54% O; gef. 34.52% C, 3.99% H, 61.49% O); sie bildete weiße Blätter vom Schmp. 134°, löste sich in etwa 12 Tln. Äther und schon in 4 Tln. Pyridin, und zerfiel beim Erhitzen glatt in Kohlensäure und Essigsäure. Das Calciumsalz besaß die Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ (ber. 20.22% Kry stallwasser, gef. 20.10%, wovon die Hälfte bei 125—130° entwich; für das wasserfreie Salz ber. 28.17% Ca, gef. 28.26%); es zeigte, wie angegeben, sehr schöne, glänzende, flache, harte Krystalle, die von kaltem Wasser fast gar nicht aufgenommen wurden, von heißem aber recht leicht.

Das Auftreten von Malonsäure anlässlich eines Gärungs-Vorganges (Oxydations-Gärung?) verdient angesichts der so wichtigen Forschungen Neubergs und der Beziehungen zwischen Pyrotraubensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, und Malonsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, alle Beachtung, und wäre der näheren Erforschung seitens bewanderter Fachkenner würdig, — denn in dem oben beschriebenen Falle blieb eine solche naturgemäß ausgeschlossen. Anscheinend steht es zwar nicht mehr vereinzelt da, denn ganz kürzlich sollen Paterson und Fred¹⁾ bei Einwirkung des Lactobacillus pentoaceticus auf Fructose eine Vergärung beobachtet haben, die wesentlich nach dem Schema $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 + \text{H}_2$ verlief, also Essigsäure, Malonsäure und freien Wasserstoff ergab, welcher letztere einen großen Teil der Fructose (anfänglich 30—40%) zu Mannit reduzierte. Aber diese Angabe beruht, wie schon die Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ der vermeintlichen Malonsäure ersehen lässt, offenbar auf einem Irrtum des Übersetzers, der sichtlich im Original²⁾ »malic acid« vorfand, und dies statt durch »Äpfelsäure« durch »Malonsäure« wiedergab. Infolge Übertragung von »malic acid« mit »Malonsäure« oder auch mit »Maleinsäure«, sind schon mehrmals ganz falsche Angaben in die Literatur geraten, und aus einem Fachblatte in das andere weiter gelangt³⁾.

¹⁾ Nach einem Referate in den »Berichten über die gesamte Physiologie«, 1, 394 [1920].

²⁾ Dieses war mir nicht zugänglich.

³⁾ Auf einen solchen Fall besonders ärgerlicher Art (C. 1918, I 934) machte ich seinerzeit sogleich aufmerksam, doch wurde die Berichtigung statt

Bemerkt sei noch, daß nach Beobachtungen verschiedener neuerer Forscher Äpfelsäure bei zahlreichem, durch Schimmelpilze (besonders *Penicillium-* und *Aspergillus-Arten*) verursachten Gärungen auftritt, oft neben Citronensäure und meist neben viel Bernsteinsäure. Diese Letztere war, als einziges faßbares Produkt, auch in dem eingangs erwähnten sandigen Gries vorhanden, und krystallisierte ohne weiteres aus dem durch Zerlegung des gereinigten Calciumsalze in Freiheit gesetzten Säuregemische. Sie bildete die charakteristischen Säulen vom Schmp. 180°, begann nach längerem Erhitzen oberhalb 230° zu destillieren, löste sich leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser, krystallisierte daher beim Abkühlen der heißen wäßrigen Lösung sofort wieder aus, lieferte die bekannte braunrote Eisenverbindung und ergab das weiße Silbersalz $C_4H_4O_4 \cdot Ag_2$ (ber. 64.76% Ag, gef. 64.61%).

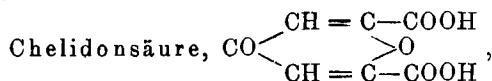
2. Ein Vorkommen von Chelidonsäure.

Von befreundeter Seite erhielt ich vor längerem aus Java zwecks weiterer Prüfung »die gereinigte Bleiverbindung einer Zuckerart, niedergeschlagen mit ammoniakalischem Bleiessig aus dem deutlich süß schmeckenden Extrakt der jungen Blätter einer prächtigen, dort einheimischen Lilienart«, als deren botanischer Name *Gloriosa superba* angeführt wurde.

Die Untersuchung ergab jedoch, daß keine Verbindung der als Träger des süßen Geschmacks vermuteten Zuckerart vorlag, vielmehr das basische Bleisalz einer organischen Säure; bei den ersten Versuchen, diese in freiem Zustande zu gewinnen, ging leider die Hauptmenge infolge ungeeigneter Maßnahmen verloren; doch gelang es schließlich, einen gewissen Teil durch Zerlegung der suspendierten Masse mittelst Schwefelwasserstoff, wiederholte Fällung als Bleisalz, und nochmalige Behandlung mit Schwefelwasserstoff, in reiner Form abzuscheiden. Die Säure war wenig löslich in kaltem, aber leicht löslich in heißem Wasser und krystallisierte beim Abkühlen in feinen glänzenden Nadeln von sehr saurem Geschmacke, die 1 Mol. Kry stallwasser enthielten und vorsichtig bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_7H_4O_6$ zeigten (ber. 45.65% C, 2.17% H, 52.12% O; gef. 45.52% C, 2.28% H, 52.20% O); das Bleisalz stellte, durch am-

in den Text in das erst nach Monaten erschienene Verzeichnis der Druckfehler verwiesen (ebenda, S. 1397), so daß sie zumeist ungelesen und unberücksichtigt bleiben dürfte. Ein anderes referierendes Blatt meldete mir bei gleichem Anlasse, es könne eine Berichtigung nicht bringen, wenn ich aber eine solche erst in einer Fachzeitschrift veröffentliche, dann werde es gerne über sie referieren.

moniakalischen Bleiessig ausgefällt, ein feines gelbliches Krystallpulver dar und entsprach lufttrocken der Zusammensetzung $C_7H_2O_8Pb_2 = C_7H_2O_6Pb + 2PbO$ (ber. 74.39% Pb, gef. 74.50%). Hiernach war die Säure als



anzusprechen, und demgemäß zerfiel sie auch beim Kochen mit starken Alkalien glatt in Aceton und Oxalsäure. Für ihren Schmelzpunkt findet man in der Literatur Ziffern angeführt, die sich zwischen 220° und 260° bewegen, vermutlich weil die Substanz unter verschiedenen Bedingungen, und bald im Krystallwasser-haltigen, bald im Krystallwasser-freien Zustande untersucht wurde; für das (nur bei größter Sorgfalt genau wasserfrei zu gewinnende) reine Präparat wurde im vorliegenden Falle, übereinstimmend mit Lerchs Angabe von 1884 (in den Wiener »Monatsheften für Chemie«) 240° gefunden, und auch diese Zahl nur, sofern gleichmäßig und nicht gar zu rasch erhitzt wird, während anderenfalls schon viel früher Erweichung und Zersetzung eintritt.

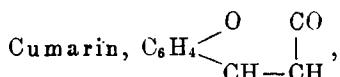
Wie aus Wehmers »Pflanzenstoffen« (Jena 1911, S. 87) zu ersehen ist, kennt man Chelidonsäure bereits als Bestandteil von Veratrum-Arten, die gleichfalls zu den Liliaceen gehören; zur nämlichen Klasse zählen auch das Maiglöckchen (*Convallaria majalis*), sowie Sabadilla officinalis, in deren Blättern und Samen Stransky vor kurzem »erhebliche Mengen« Chelidonsäure auffand¹⁾.

3. Ein Vorkommen von Cumarin.

An einer dem Steinklee (*Melilotus officinalis*) verwandten Kleeart, Varietät von *Melilotus arvensis* (?), die in Mitteldeutschland die Böschungen mancher Eisenbahndämme auf weite Strecken hin dicht bedeckt, machte sich vor einigen Jahren, jedenfalls unter dem Einfluß besonderer Witterungsverhältnisse, zur Blütezeit ein starker Geruch nach Cumarin bemerkbar, wie er sonst nur dem echten Gebirgs-Steinklee eigen ist, an der erwähnten Abart aber im Laufe von Jahrzehnten niemals beobachtet worden war. Ein Zufall lehrte, daß sich das Aroma in ganz überraschender Weise verstärkte, wenn das pflanzliche Gewebe zerissen, zerrieben, oder sonstwie weitgehend zerkleinert wurde; hieraus ergab sich die Vermutung, daß, wie in so vielen ähnlichen Fällen, gewisse Zellen ein Glykosid enthalten mögen, andere aber ein Enzym, die nach Vermischung der Zellinhalte aufeinander einwirken. Dieser Annahme gereichte es in

¹⁾ Ar. 258, 66; C. 1920, III 13.

hohem Maße zur Stütze, daß bei Versuchen, dem frischen Saft einige leicht zugängliche Enzyme beizufügen, eine sichtliche und rasche Wirksamkeit des Emulsins aus Mandeln zutage trat. Bemühungen, das vorausgesetzte Glykosid als solches abzuscheiden, blieben ohne Erfolg; wurde aber die ganze Pflanze mit feinem Quarzsande zerrieben, der reichlich vorhandene Saft abgepreßt, abgeschleudert, mit etwas Emulsin verrührt, und nach erfolgter Einwirkung bei möglichst tiefer Temperatur unter Zusatz reiner Kieselgur vorsichtig konzentriert, so ließ sich dem Rückstand mittelst Äther unschwer eine Substanz entziehen, die schon an ihrem charakteristischem Geruche als



zu erkennen war. Durch Umkristallisieren aus Äther, Alkohol und heißem Benzol gereinigt, bildete sie weiße Blättchen und Säulen vom Schmp. 68°, begann an der Luft bei 290° zu sieden, verflüchtigte sich mit Wasserdampf, löste sich kaum in kaltem Wasser, leicht aber in heißem, in Alkohol, Äther und heißem Benzol, und zeigte die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$ (ber. 73.97% C, 4.11% H, 21.92% O; gef. 73.80% C, 4.23% H, 21.91% O).

Daß Cumarin zumeist in gebundener Form auftritt, machten schon frühere Beobachter wahrscheinlich; ein Cumarin-Glykosid, das durch Emulsin zerlegt wird, kommt nach Guérin und Goris auch im Saft von *Melittis melissophyllum* vor¹⁾, desgleichen (wie ich im Augenblicke dieser Niederschrift lese) nach Bourquelot und Hérissey im Waldmeister (*Asperula odorata*) und in einigen Arten *Melilotus*²⁾. Isoliert ist es aber bisher in keinem dieser Fälle.

4. Über Sorban, eine der Sorbinose entsprechende Gummiart.

Während eines schweren Gewitters schlug der Blitz von einem mächtigen Vogelbeerbaum den einen der beiden Hauptäste herab, bei dessen Sturz sich am Stamme, in etwa Manneshöhe, eine Höhlung ungefähr in der Größe einer Orange bildete; am nächsten Morgen fand sich diese von einem dickflüssigen Gummi erfüllt und von der Unterseite hingen gleich Stalaktiten mehrere bleistiftdicke, wasserklare, ganz harte und spröde Gebilde herab.

Der dicke Gummi löste sich bis auf einen geringen Rückstand in warmem Wasser fast klar auf, aber nur in noch ganz frischem

¹⁾ C. r. 170, 1067; C. 1920, III 199.

²⁾ C. r. 170, 1545; C. 1920, III 387.

Zustande; ein Teil, der bis zum Nachmittag stehen blieb, war bis dahin bereits in eine Art fester, rissiger, harzähnlicher Substanz übergegangen, die das Wasser nicht mehr aufnahm, weder bei längerem Stehen in der Wärme, noch beim Kochen, obwohl sie hierbei weich und plastisch wurde. Die erhärtete stalaktitische Masse erwies sich von vornherein als durchaus unlöslich. Versuche, den Gummi gemäß den von Scheibler für das Dextran ermittelten, sonst so vielfach wohlbewährten Vorschriften in Lösung zu bringen, also durch Kochen mit Alkalien, mißglückten unerwarteter Weise in diesem Falle und hatten leider den Verlust des gesamten angewandten Rohmaterials zur Folge; entgegen dem anscheinend günstigen Verlaufe einer kleinen Vorprobe trat nämlich im Laufe des Erwärmens plötzlich völlige Zersetzung ein, unter starker Dunkelfärbung, heftigem Aufschäumen und Verbreitung eines empyreumatischen Geruches.

Beim Abkühlen der Lösung in warmem Wasser erfolgte alsbald Trübung und Gelatinierung; durch Alkohol wurde ein zähes Gerinnsel gefällt, das rasch zu einer weißen, festen und spröden, in Wasser nicht mehr löslichen Masse erhärtete, und dann genau der stalaktitischen Ausscheidung glich. Diese letztere erwies sich als außerordentlich rein, denn beim Veraschen eines Stückes von etwa 2 g Schwere verblieb kein wägbarer Rückstand. Sie wurde daraufhin zur Ermittlung der Zusammensetzung benutzt, die sich als $(C_6H_{10}O_5)_n$ ergab (ber. 44.44 % C, 6.17 % H, 49.39 % O; gef. 44.33 % C, 6.27 % H, 49.40 % O); fast genau die nämlichen Zahlen lieferte die mit Alkohol erhaltene Fällung (lufttrocken 44.31 % C, 6.27 % H, 49.42 % O). Die Substanz war optisch-aktiv, doch ließ sich, infolge der schwierigen Löslichkeit und der raschen Trübung der Lösung, die Drehung nicht genau ermitteln; sie betrug aber jedenfalls mehr als $\alpha_D^{20} = -200^\circ$.

Alle Bemühungen, den Gummi in gewohnter Weise zu hydrolysieren, scheiterten teils an den Löslichkeits-Verhältnissen, teils an der ausnehmenden Empfindlichkeit auch gegen stärkere mineralische und organische Säuren (während schwächere nicht einwirkten); schon nach kurzem Erwärmen begann Bräunung und Zersetzung unter Abscheidung schmutziger Flocken, es war Reduktionsvermögen vorhanden, das im ersten Augenblicke gänzlich fehlte, und die Rotation ging rasch zurück, etwa auf den fünften Teil, — soweit dies einige Proben rein qualitativen Charakters zu verfolgen gestatteten. Durch Invertin, Emulsin u. dergl. wurde die Substanz nicht angegriffen, auch nicht bei längerem Rühren des feinst zerstoßenen, in Wasser aufgeschwemmten Pulvers; ein Versuch, den frischen Saft von Blättern oder von Zweigen des Vogelbeerbaumes zuzusetzen, blieb gleichfalls ohne Erfolg, ein solcher machte sich aber überraschenderweise sofort geltend, als

eine Mischung beider Säfte zur Anwendung gelangte. Schon nach drei Stunden Rührdauer war das Pulver größtenteils, und nach vier Stunden fast völlig verschwunden, und es verblieb eine grünliche, trübe, ganz leichtbewegliche, deutlich süß schmeckende Flüssigkeit; nach vorsichtiger Klärung mit Entfärbungskohle, neutralem Bleiacetat und schwefliger Säure ließ sie sich unter Zusatz von Kieselguhr mit Leichtigkeit filtrieren und lieferte beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure einen dicken, hellgelben, angenehm süß schmeckenden Sirup. Ihn unmittelbar zum Krystallisieren zu bringen, gelang nicht; beim Versetzen kleiner Proben mit Krystalsplittern von Glykose, Fructose, Galaktose, Mannose und Sorbinose (diese beiden seltenen Zucker schenkte mir vor Jahren Hr. Lobry de Bruyn) bewirkte jedoch die Letztgenannte Krystallisation, und die gleichartige Behandlung der Restmenge des Sirups ergab nach längerem Stehen eine dicke Kruste fester Krystalle, die sich durch Abwaschen, Abpressen und Abschleudern mit Alkohol unschwer vom flüssig gebliebenen Anteil trennen ließen; eine zweite Krystallisation glückte nur unvollkommen, ebensowenig ließ sich durch Impfversuche noch ein anderer Zucker zur Abscheidung bringen.

Die Krystalle lösten sich leicht in Wasser, nur sehr wenig in Alkohol und konnten daher durch Versetzen der warmen wäßrigen Lösung mit Alkohol leicht und unter geringem Verlust umkrystallisiert werden. Sie waren farblos, luftbeständig, schmeckten rein süß und erwiesen sich, wie zu erwarten, als Sorbinose, $C_6H_{12}O_6$ (ber. 40.00% C, 6.66% H, 53.34% O; gef. 39.82% C, 6.72% H, 53.46% O); die spezifische Drehung betrug in wäßriger Lösung für $p = 4$ und $t = 20$, $\alpha_D^{20} = -42.9^\circ$, welcher Wert mit dem von früheren Forschern gefundenen gut übereinstimmt¹⁾. Das nach Neuberg und Heymann²⁾ charakteristische ρ -Bromphenyl-Osazon krystallisierte aus heißem Wasser oder organischen Lösungsmitteln leicht in Gruppen feiner gelblicher Nadeln vom Schmp. 180°. Die Farbenreaktionen des Zuckers waren die bekannten der Ketosen. Im allgemeinen zeigte er sich keineswegs so überaus empfindlich, wie man meist vorauszusetzen pflegt. Die große Zersetzungsfähigkeit der gummösen, als Sorban zu bezeichnenden Muttersubstanz ist also offenbar nicht den Eigenschaften der in ihn eingehenden Sorbinose zuzuschreiben, sondern einer Eigenart des Gummis selbst, die durch die Verhältnisse der Anhydridbildung bedingt sein mag; über diese, wie über die ganze Entstehung des Körpers, lässt sich vorerst kein Urteil fällen.

¹⁾ Vergl meine »Chemie der Zuckerarten« [1904], S. 955.

²⁾ C. 1902, I 1241.

5. Ein Vorkommen von Melibiose.

Auf dem Burgberge in Kissingen waren mutwilligerweise mehrere prachtvolle, im Freilande über mannhoch aufgeschossene, gelbe Malvenstöcke geknickt worden, deren Blüten sich zum Teil eben schon verschlossen hatten. Aus den Bruchstellen tropfte bei ungewöhnlicher Nachmittagshitze ein sehr dicker, ganz klarer und fast farbloser, schwach aber rein süß schmeckender Sirup ab, von dem sich in den Scheiden einiger großer untenstehender Blätter eine ziemliche Menge ansammelte. Die in einem Trinkgläschen aufgenommene Masse blieb über Nacht im Fenster stehen, zeigte sich schon am nächsten Morgen stark getrübt und war nach wenigen Wochen so fest geworden wie Blütenhonig, dem sie auch äußerlich völlig gleich. Durch lang andauerndes Absaugen und Abschleudern bei mäßiger Wärme (z. T. nach Behandlung mit ganz wenig feinst zerstäubtem kaltem Wasser), durch Einmaischen und Ausdecken mit 95-proz. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur und durch sinngemäßes Wiederholen dieser Operationen, ließ sie sich mit verhältnismäßig geringem Verluste in einen festen und einen flüssigen Anteil trennen. Aus letzterem konnte, obwohl seine Viscosität auffällig gering war, nichts Faßbares abgeschieden werden, namentlich erfolgte beim Impfen mit verschiedenen Zuckerarten keine Krystallisation, auch keine solche von Galaktose, wenngleich die Oxydation nach Tollens erhebliche Mengen Schleimsäure ergab, also die Gegenwart von Galaktose oder Galaktose-liefernden Gruppen anzeigen.

Der feste Anteil bildete eine schön weiße, feinkristallinische Masse von rein süßem Geschmack, aus der sich zunächst größere Krystalle nicht gewinnen ließen, zumal da beim Versuch, eine konzentrierte wäßrige Lösung darzustellen, schon nächst 75° Gelbfärbung eintrat und beginnende Zersetzung verriet. Aus dem nämlichen Grunde mißlang es auch, das in der Substanz enthaltene Krystallwasser durch vorsichtiges Erhitzen auf 95—100° bis zur Gewichtskonstanz auszutreiben, und dies glückte erst, als eine dünne Schicht feinen Pulvers anfänglich längere Zeit bei 70—75° und dann erst sehr allmählich bei höherer, bis 108° ansteigender Temperatur getrocknet wurde. Die Zusammensetzung entsprach dann der Formel C₁₂H₂₂O₁₁ (ber. 42.11 % C, 6.43 % H, 51.46 % O; gef. 42.01 % C, 6.55 % H, 51.44 % O) und der Krystallwasser-Gehalt betrug 2 Mol. (ber. 9.52 % des Hydrates; gef. 9.41 %). Bei der Oxydation mit Salpetersäure ergab der Zucker Schleimsäure und zwar gerade halb so viel als nach Tollens die Galaktose; diesen Befunden gemäß durfte er als Melibiose angesprochen werden, und die Richtigkeit dieses Schlusses bestätigten auch seine übrigen Eigenschaften.

Übereinstimmend mit den älteren Beobachtungen von Loiseau¹⁾ und mit den neueren von Bau²⁾ und Neuberg³⁾ ließen sich größere Krystalle erhalten, als eine Lösung in reinem (alkali- und ammoniakfreiem) Wasser unterhalb 75° hergestellt, mit einigen (von Hrn. Dr. A. Bau in Bremen freundlichst gesandten) Krystallen geimpft und der langsam Verdunstung überlassen wurde; noch geeigneter ist eine schwach alkoholische Lösung. Die nach längerem Stehen anschließenden Krystalle sind allseitig ausgebildet, glashell und trotz der 2 Mol. Krystallwasser an der Luft recht beständig. Die Löslichkeit in Wasser ist bei 18° (wie auch Bau fand) so ziemlich dieselbe wie die des Rohrzuckers und steigt rasch mit der Temperatur; 95-proz. Alkohol nimmt bei 18° etwa 2.3 % auf, 40-proz. dagegen etwa 11.5 %. Die wäßrige Lösung ist multirotierend und zeigt für $c = 8$ nach 24 Stunden $\alpha_{D}^{20} = +129^{\circ}$ (für das Hydrat); sie erweist sich, wie schon Bau hervorhob, als sehr empfindlich gegen Spuren Alkalien, wird durch Säuren und durch Unterhefe invertiert und durch letztere rasch und völlig vergoren. Das Phenyl-Osazon krystallisierte nicht besonders gut, am besten noch aus Pyridin, und zwar in gelben Nadeln, die bei 190° unter Zersetzung schmolzen; dagegen lieferte das *p*-Bromphenyl-Osazon schöne Krystalle vom Schmp. 182°, die Hr. Geh.-Rat E. Fischer die Güte hatte mit seinem Präparate zu vergleichen, wobei sich völlige Identität ergab (Schmp. 181—182°).

Ein Vorkommen von Melibiose in der Natur ist meines Wissens noch nicht nachgewiesen. Da indessen die Baumwollpflanze, die gleichfalls eine Malvenart ist, Raffinose führt (im Samen sogar 5—6, ja 6—8 %)⁴⁾, lag es nahe, diese als Muttersubstanz anzusehen und in der gelben Malve aufzusuchen. Alle derartigen Versuche, die jedoch erst später und nur an anderen, weit kleineren und weniger entwickelten Garten-Exemplaren angestellt wurden, blieben aber ohne jeden Erfolg.

¹⁾ s. meine »Chemie der Zuckerarten« [1904], 1585.

²⁾ Zeitschrift für Zuckerindustrie, 54, 487.

³⁾ Bio. Z. 24, 152 [1910].

⁴⁾ Hudson und Harding, Am. Soc. 36, 2110.