

daß namentlich das Aluminium sich hierfür eignet. Auch hier hat nach den Beobachtungen von Hrn. Funk das Abschrecken die entscheidende Wirkung.

Das Aussehen der mittels Aluminiums durch Abschrecken gewonnenen Produkte ist übrigens von den aus abgeschreckten Silber-Schmelzen gewonnenen etwas verschieden. Erstere haben eine dunklere, fast schwarze Farbe und hinterlassen beim Behandeln mit Flußsäure ebenfalls ein braunes, ganz hell aussehendes, amorphes Pulver, welches wie das aus Silber gewonnene sehr reaktionsfähig gegen Sauerstoff ist. Mit rauchender Salpetersäure gibt es in der Kälte Feuer, ebenso mit Chlor. Es gleicht demjenigen Silicium, welches Hempel und Haasy<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Natriumsiliciumfluorid mit Natrium und Aluminium erhielten. Jedoch ist es noch aktiver.

Daß die Bedingung für die Entstehung dieser beiden Stoffe, d. h. des in Flußsäure löslichen und des bei dieser Flußsäure-Behandlung übrig bleibenden, aber sonst sehr reaktionsfähigen, braunen Siliciums das Abschrecken ist, haben jedoch weder Hempel und Haasy, noch Moissan und Siemens bemerkt.

### 350. Edmund O. von Lippmann: Einige pflanzenchemische Beobachtungen.

(Eingegangen am 27. September 1921.)

#### 1. Ein Vorkommen von Mannose.

Die Früchte der Schneebeere (*Symphoricarpos racemosus*) führen in frischem Zustande nach Tollens und Hermann 7—8 % der Saft-Trockensubstanz an sehr reiner Glykose<sup>2)</sup> und in getrocknetem nach Smith bis 17 %<sup>3)</sup>. Gelegentlich eines Versuches, aus den Beeren dieses Zierstrauches, die unmittelbar nach einem frühzeitig eingetretenen scharfen Froste gesammelt waren, Traubenzucker darzustellen, wurde jedoch nicht dieser erhalten, sondern die isomere Mannose. Sie krystallisierte aus Alkohol sofort ohne jede Schwierigkeit, und zwar in Gebilden von etwa Korinthen-Größe, die aus fest verwachsenen, zarten, weißen Nadelchen vom Schmp. 131° bestanden (gef. C 39.81 %, H 6.84 %, O 53.35 %; ber. für C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>: C 40.00 %, H 6.67 %, O 53.33 %); die wäßrige Lösung, nach der Angabe von

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 23, 32 [1900].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Zuckerindustrie 35, 482 [1885].

<sup>3)</sup> Chem. N. 107, 266.

Ekensteins hergestellt, zeigte 3 Min. nach der Bereitung  $\alpha_D^{20} = -13.56^\circ$  und nach 6 Stdn. konstant  $+14.30^\circ$ , welche Zahlen fast genau dieselben sind wie die des genannten Autors<sup>1)</sup>. Das Phenyl-hydrazon schied sich schon in der Kälte aus, krystallisierte in glänzenden feinen Nadeln vom Schmp.  $200^\circ$  (bei raschem Erhitzen) und besaß in Pyridin gelöst die Drehung  $\alpha_D^{20} = +27^\circ$  (es fanden A. Hofmann  $+26.66^{02}$ ) und ganz kürzlich Bergmann und Scholtz  $+27.3^{03}$ ). An der Identität des Zuckers mit der Mannose kann also kein Zweifel bestehen.

Weitere Versuche, die sowohl im selben Jahre als auch in späteren Zeiten angestellt wurden, führten niemals wieder zum nämlichen Ergebnisse, lieferten vielmehr stets allein Glykose, die oft ganz leicht krystallisierte, oft aber auch (wegen Anwesenheit gummöser Bestandteile) nur langsam und schwierig; welche Umstände im beschriebenen Falle zu ihrer Umwandlung in Mannose Anlaß gaben, — denn eine solche muß man doch wohl annehmen —, bleibt vorerst dahingestellt.

## 2. Ein Vorkommen von Bernsteinsäure.

An manchen Stellen der Wälder um Kissingen bedecken im Frühsommer die gewöhnlichen weißen Anemonen einem Rasen gleich den gesamten Untergrund. Auf einer Fläche dieser Art war, soweit sie sich auch auf eine kleine Lichtung hinauszog, bei anhaltend sehr warmem Wetter das Laub der Pflänzchen nach dem Abfallen der Blüten in auffälliger Weise vergilbt, — es zeigte fast citronengelbe Färbung —, und auf den Blättern machte sich ein glänzender puderartiger Belag bemerkbar; er ließ sich ohne Schwierigkeit abstreifen, und es gelang, im ganzen einige Gramm des äußerst feinen Pulvers zu sammeln.

Die Untersuchung zeigte, daß es sich um das gewöhnliche Calciumsalz der Bernsteinsäure handelte, die ohne weiteres völlig rein abgeschieden werden konnte; sie bildete die bekannten Krystalle vom Schmp.  $180^\circ$ , ging bei  $235^\circ$  in das Anhydrid über, enthielt 40.48 % C, 5.19 % H, 54.33 % O (ber. für  $C_4H_6O_6$ : 40.67 % C, 5.08 % H, 54.25 % O), und lieferte die charakteristische unlösliche krystallinische Barium-Verbindung mit 54.11 % Ba (ber. für  $C_4H_4O_4$  Ba: 54.23 %).

Das nämliche Salz wurde vor vielen Jahren von Goldschmiedt als Ausschwitzung der Rinde von Maulbeerbäumen beobachtet<sup>4)</sup>; als Bestandteil von Anemonen-Arten ist es, soweit das ausgezeichnete Wehmersche Handbuch ersehen läßt, bisher nicht nachgewiesen.

<sup>1)</sup> vergl. meine »Chemie d. Zuckerarten« (Braunschweig 1904), 651.

<sup>2)</sup> A. 366, 278.

<sup>3)</sup> B. 54, 440 [1921].

<sup>4)</sup> M. 3, 136.

### 3. Rohrzucker im Schilfrohr.

Im Laufe der letzten Jahre verbreitete sich im Ausland das Gerücht, man habe in Deutschland herausgefunden, daß die Wurzeln des gewöhnlichen Schilfrohres 25—30 % Rohrzucker enthielten, wodurch der Zuckerindustrie die Verarbeitung eines neuen, höchst reichhaltigen und wohlfeilen Rohstoffes erschlossen sei. Meines Wissens ist der erste Urheber dieser Behauptung nicht bekannt geworden<sup>1)</sup>, sie selbst wurde aber noch jüngst (u. a. durch französische Fachblätter) aufs neue verbreitet, obwohl bereits Sabalitschka darauf hinwies, daß im November geprüfte Wurzeln nur etwa 5 % Saccharose (neben etwa 1 % reduzierendem Zucker) aufzeigen<sup>2)</sup>. Daher möchte ich mitteilen, daß ich schon vor einiger Zeit in Kissingen Gelegenheit hatte, beim Umleiten der fränkischen Saale in ein neues Bett, den Beständen des mit prächtigem Schilf dicht bewachsenen Ufers eine ganze Anzahl von Proben zu entnehmen. Unter diesen, die dem Frühsommer entstammten und in frischem Zustande zwischen 3 und 4.5 % Wasser enthielten, zeigte keine einzige auch nur einen Gehalt von 5 % Rohrzucker (der vielleicht dem winterlichen Ruhezustande entspricht?), vielmehr waren bei den meisten nur 1—3 %, und bei einigen wenigen 3—3.5 % vorhanden; Wurzeln solcher Pflanzen, die bereits geblüht und Kolben angesetzt hatten, lieferten überhaupt so gut wie nichts Faßbares, vermutlich weil der Reservestoff bei ihnen völlig verbrannt war. Auch reduzierender Zucker war nur in ganz unbedeutenden Mengen gegenwärtig. Jedenfalls kann hiernach von Schilfrohrwurzeln als Material für die Zuckergewinnung ernstlich gar nicht gesprochen werden.

### 4. Zur Kenntnis der Huminstoffe.

Angesichts der weit auseinander gehenden Vermutungen neuerer Forscher über die Natur der sog. Huminstoffe möchte ich folgende vereinzelte Beobachtung nicht unerwähnt lassen:

Beim Ausroden des Stumpfes einer schon vor Jahren in den Kissinger Wäldern gefällten Eiche kam aus einer Höhlung des immer noch vortrefflich erhaltenen Holzes ein äußerst feines, samtswarzes, etwas feuchtes (aber weder klebriges noch schmieriges) Pulver zutage, das mich lebhaft an die Produkte erinnerte, die sich zuweilen, unter nicht näher bekannten Umständen, gelegentlich der sehr allmählichen Zersetzung konzentrierter Zuckerlösungen bei mittlerer Temperatur abscheiden<sup>3)</sup>. Ich nahm daher die nicht allzugroße Menge in ein

<sup>1)</sup> vergl. C. 1921, III 140; 1920, IV 441.

<sup>2)</sup> Ch. Z. 45, Repertor. 82.

<sup>3)</sup> B. 27, 3408 [1894]; 50, 236 [1917].

Papier eingeschlagen mit und legte sie, bis auf einen mäßigen Rest, zunächst in dünner Schicht auf eine von der Mittagssonne beschienene Fensterbank zum Trocknen. Nach einiger Zeit erregte ein brenzlicher, fast karamelartiger Geruch meine Aufmerksamkeit, und ich nahm wahr, daß Schlieren eines weißlichen Dunstes über der Masse schwebten, und daß diese sich sehr beträchtlich erhitzt hatte; bei nochmaligem Umwenden und fernerem Liegen trat aber keine weitere Temperatur-Erhöhung und überhaupt keine Veränderung mehr ein.

Die spätere Untersuchung ergab, daß diese trockne, durch Selbst-erhitzung veränderte Masse (nicht aber der Rest der ursprünglichen feuchten!) einen verhältnismäßig hohen Prozentsatz Mellitsäure enthielt, die sich aus dem alkoholischen Auszuge ohne weiteres krystallisiert abschied; sonstige faßbare Substanzen waren nicht vorhanden, namentlich keine niedrigeren Benzol-carbonsäuren. Die einmal umkrystallisierte Mellitsäure bildete weiße, schön glänzende Nadeln, war leicht löslich in Wasser und Alkohol, zerfiel beim Erhitzen mit Natronkalk in Kohlensäure und Benzol, und ergab das charakteristische Bariumsalz  $C_{12}O_{12}Ba_3$  mit 3 Mol. Krystallwasser, das unlösliche silberglänzende Schuppen bildete und nach dem Trocknen 55.20 % Ba enthielt (ber. 55.09 %).

Daß auch bei der Oxydation von Huminstoffen mit Hypochloriten, Kaliumpermanganat usf., Mellitsäure entsteht, ist schon seit längerem bekannt<sup>1)</sup>; ähnlich wirkt auf Zuckerkohle Kaliumchlorat nebst etwas Osmium-Pentoxyd nach Hofmann und Ehrhardt<sup>2)</sup>, und die vorstehende Beobachtung erweist aufs neue, daß diese Forscher mit Recht den Satz aufstellen, die Oxydierbarkeit des Kohlenstoffes sei auch bei mittlerer Temperatur weit größer, als man zumeist anzunehmen pflegt<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> s. meine »Chemie d. Zuckerarten« (Braunschweig 1904), 1246.

<sup>2)</sup> B. 46, 1657 [1913].

<sup>3)</sup> ebenda 2857.