

sieren aus absol. Alkohol oder Benzol in schönen Prismen erhalten und schmilzt scharf bei 203.5–204°.

4.604 mg Sbst.: 10.285 mg CO₂, 2.210 mg H₂O. — Molgew.-Bestimm. in siedendem Phenetol²³⁾ (375 mm Hg): $M = 3.42 (100 \times 0.1566) / (19.34 \times 0.055)$.

[C₁₂H₁₈O₆]₂ (472.2). Ber. C 61.00, H 5.08, M.-G. 472.2. Gef. C 60.92, H 5.39, M.-G. 503.

Monomerer 2,3-Diacetyl-glycerinaldehyd (VI).

15 g Glycerinaldehyd wurden in 11 ccm Acetanhydrid suspendiert und der Ansatz unter sorgfältigem Feuchtigkeits-Ausschluß 7 Stdn. unter Rückfluß in ganz schwachem Sieden erhalten (Bad 140–142°). Schon nach kurzer Zeit tritt Lösung des Aldehyds ein, welche von einer mit der Zeit zunehmenden Braunfärbung begleitet ist. Die Lösung wird über Nacht bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt, dann der fraktionierten Destillation zunächst im Wasserstrahl-, hiernach im Hoch-Vakuum unterworfen.

Es wurden dabei die folgenden Fraktionen aufgefangen:

- | | | | |
|------------------------|----------------|-----------------|----------|
| 1) 20—8 mm Hg, | —110° Badtemp. | —55° Innentemp. | Vorlauf. |
| 2) 1.6—1 mm Hg, | 100—165° | —140° | 7.6 g |
| 3) 0.7— mm Hg, | 170—200° | 145—180° | 3.5 g |
| 4) größerer Rückstand. | | | |

Die Fraktion 2 wurde nochmals fraktioniert destilliert, wobei folgende Destillate erhalten wurden:

- | | | | | |
|----------------|--------------|---------------|--------|---------------------------|
| 2a) 1 mm Hg, | 80—100° Bad, | 60—85° innen, | 0.6 g, | $n_D^{20} = 1.4250$ |
| 2b) 0.8 mm Hg, | 100—108° | 90—96° | 5.0 g, | $n_D^{20} = 1.4339$ (17%) |
| 2c) 0.8 mm Hg, | 108—130° | 103—112° | 0.5 g, | $n_D^{20} = 1.4359$ |

Die Fraktion 2b, eine geruchlose, schwach gelbliche Flüssigkeit von mittlerer Beweglichkeit, welche in der Kälte Fehlingsche Lösung stark reduziert, ist der gesuchte monomere Diacetyl-glycerinaldehyd in analysenreiner Form.

0.2558 g Sbst.: 0.4529 g CO₂, 0.1372 g H₂O. — Acetyl-Bestimm. nach Freudenberg. 365.4 mg Sbst. verbraucht. 41.7 ccm $\frac{1}{16}$ -n. NaOH. — Molgew.-Bestimm. in Benzol: $M = 51 (100 \times 0.2311) / (14.872 \times 0.457)$.

C₇H₁₀O₅ (174). Ber. C 48.3, H 5.7, Acetyl 49.4, M.-G. 174.

Gef. „ 48.3, „ 5.9, „ 49.1, „ 173.8.

71. Felix Ehrlich: Über die Chemie des Pektins, II. Mitteil.: Eine typische Reaktion der *d*-Galakturonsäure und des Pektins.

[Aus d. Institut für Biochemie u. landw. Technologie d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 12. Januar 1932.)

Die als Hauptbestandteil des Pektins erkannte und daraus kristallisiert gewonnene *d*-Galakturonsäure¹⁾ zeigt mit vielen anderen Kohlenhydrat-Verbindungen gemeinsam eine Anzahl charakteristischer Reaktionen, die daher nur bedingt zu ihrem Nachweise verwendbar sind. Als carboxylierte Pentose gibt sie eine starke Orcin-Reaktion, sowie deutlich alle anderen Pentosen-Reaktionen. Als Uronsäure liefert sie intensiv die Tollenssche Naphthoresorcin-Probe. Da aber viele Carb-

²³⁾ Freundlicherweise von Hrn. Dr. Harry Weiss am hiesigen Institut ausgeführt.

¹⁾ F. Ehrlich u. F. Schubert, B. 62, 1974 [1929].

onyl-Säuren in gleicher Weise reagieren²⁾, und da wiederholt gerade die Glykuronsäure³⁾ und neuerdings auch die Mannuronsäure⁴⁾ als Bestandteile pflanzlicher Substrate beobachtet wurden, so können auch mit Hilfe dieser Reaktion die Galakturonsäure und das Pektin nicht eindeutig nachgewiesen werden. Ebenso wie die Galaktose gibt die Galakturonsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure, die sich aber zum Unterschied von der Galaktose aus der Galakturonsäure auch schon bei längerem Stehen mit Bromwasser in der Kälte bildet. Dieses verschiedene Verhalten ermöglicht es, bei Kombination mit der Naphthoresorcin-Probe die freie Galakturonsäure oder ihre Salze gegenüber Gemischen von Galaktose und Glykuronsäure zu identifizieren. Zum sicheren Nachweis der Verbindung in Naturprodukten war aber bisher in den meisten Fällen⁵⁾ die Isolierung der leicht krystallisierenden Galakturonsäure und die Bestimmung ihrer physikalischen Konstanten, besonders der spezif. Drehung, erforderlich.

Angesichts der großen Verbreitung des Pektins und damit auch der Galakturonsäure in der Pflanzenwelt schien es wünschenswert, eine bequem zu handhabende analytische Methode ausfindig zu machen, die es gestattet, diese Substanz unter Vermeidung ihrer immerhin umständlichen Reindarstellung schon in geringen Mengen neben anderen Pflanzenstoffen möglichst einwandfrei zu erkennen. Eine solche Methode scheint in der im folgenden beschriebenen, typischen farbigen Bleireaktion vorzuliegen, die bei richtiger Anwendung unter bestimmten Bedingungen zum qualitativen Nachweis der Galakturonsäure bzw. des Pektins auch neben ähnlich konstituierten Kohlenhydrat-Verbindungen gut brauchbar ist.

Wenn man eine wäßrige Lösung von reiner *d*-Galakturonsäure (α - oder β -) mit einer kleinen Menge einer frischfiltrierten Lösung von Bleiessig (basischem Bleiacetat) versetzt, so fällt zunächst ein farbloses, flockiges basisches Bleisalz aus, das sich bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels wieder vollständig löst. Erhitzt man die so erhaltene, wasserklare, farblose Lösung in einem Reagensglase im kochenden Wasserbade, so beginnt sie schon nach einigen Sekunden, sich milchig zu trüben und gleichzeitig rosa zu färben. Die Rosafärbung der schnell zunehmenden Trübung verwandelt sich zusehends in ein tiefes Rot, und nach etwa 1 Min. langem Erwärmen scheidet sich aus der Flüssigkeit in dichten Flocken ein dunkelblutrot bis ziegelrot gefärbter Niederschlag ab, der nach dem Absitzen auch bei weiterem Erwärmen seine rote Farbe beibehält, während die darüber stehende Lösung farblos bleibt oder bei größerem Überschuß von Bleiessig

²⁾ J. A. Mandel u. C. Neüberg, *Biochem. Ztschr.* **13**, 148 [1908].

³⁾ E. Schmidt, W. Haag u. L. Sperling, *B.* **58**, 1394 [1925]. — C. G. Schwalbe u. G. A. Feldtmann, *B.* **58**, 1536 [1925]. — F. Ehrlich u. K. Rehorst, *B.* **58**, 1989 [1925], **62**, 628 [1929]. — J. Marcusson, *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 898 [1926]. — E. Schmidt, *B.* **59**, 1585 [1926]. — K. Rehorst, *B.* **62**, 519 [1929]. — F. Weinmann, *B.* **62**, 1637 [1929]; *Biochem. Ztschr.* **236**, 87 [1931]. — L. H. Cretcher u. C. L. Butler, *Science* **68**, 116 [1928]; *C.* **1928**, II 2566; *Journ. Americ. chem. Soc.* **51**, 1519 [1929].

⁴⁾ W. L. Nelson u. L. H. Cretcher, *Journ. Americ. chem. Soc.* **51**, 1914 [1929], **52**, 2130 [1930]; *C.* **1929**, II 758, **1930**, II 1517.

⁵⁾ F. Ehrlich u. R. v. Sommerfeld, *Biochem. Ztschr.* **168**, 263 [1926]. — F. Ehrlich u. F. Schubert, ebenda **169**, 13 [1926]; *B.* **62**, 1974 [1929]. — F. Ehrlich u. A. Kosmahly, *Biochem. Ztschr.* **212**, 162 [1929].

sich gelblich färbt. Die rote Fällung besteht aus einem amorphen Bleisalz, das sich durch Zersetzung des ursprünglichen basischen galakturonsauren Bleisalzes unter dem Einfluß des überschüssigen Bleiessigs in der Hitze gebildet hat. Die Bildung des roten Bleisalzes erfolgt auch, wenn man nicht übermäßige Mengen Bleiessig bis zur vollständigen Lösung des ursprünglich ausfallenden Bleigalakturonats anwendet, sondern zu der Lösung der Galakturonsäure nur soviel Bleiessig fügt, bis ein starker weißer Bleiniederschlag auftritt und die Lösung gegen Lackmus deutlich alkalisch reagiert. In diesem Falle scheidet sich beim Erhitzen nach 1 Min. das rote Bleisalz in einer tieferen Farbnuance ab, die noch mehr mit Blutrot vergleichbar ist und sich auch deutlicher abhebt, da die überstehende Lösung meist ganz farblos bleibt. Mit Hilfe dieser sehr charakteristischen Reaktion ist es möglich, Galakturonsäure schon in sehr geringen Mengen nachzuweisen. Beim Erhitzen mit entsprechender Menge Bleiessig lieferten bereits 5 mg Galakturonsäure einen deutlichen ziegelroten Niederschlag, und selbst 1 mg der Verbindung ließ einen solchen nach einigem Stehen der erhitzten Mischung noch schwach erkennen. Ebenso wie die freie Säure reagieren die löslichen Salze der Galakturonsäure, wie das Na-, Ca-, Ba-Salz.

Die Umwandlung der Galakturonsäure in das rote Bleisalz geschieht unabhängig vom Licht und vom Luft-Sauerstoff und vollzieht sich langsam auch schon in der Kälte unter Luft-Abschluß, wobei im Verlaufe eines Tages ungefähr gleiche Mengen des roten Niederschlages von ähnlicher Farbtintensität gebildet werden wie beim kurzen Erhitzen. Bewahrt man eine farblose, klare Lösung von Galakturonsäure in überschüssigem Bleiessig in einem verschlossenen Gläschen im Tageslicht oder im Dunkeln bei Zimmer-Temperatur auf, so färbt sie sich schon nach etwa 10 Min. schwach rötlich, nach 1 Stde. stark rosa und weiterhin himbeer- bis fuchsinfarben. Nach etwa 2-stdg. Stehen beginnt bereits die Abscheidung eines ziegelroten Niederschlages, dessen Menge in den nächsten Stunden unter starker Verfärbung beträchtlich zunimmt und nach 24 Stdn. ihr Maximum erreicht. Beim Stehen einer alkalisch reagierenden Mischung der Galakturonsäure-Lösung mit einer unzureichenden Menge Bleiessig unter gleichen Bedingungen, färbt sich der ursprünglich reinweiß abgesetzte Bleiniederschlag im Verlaufe 1 Stde. rosa bis fleischfarben, wird dann dunkler rot und nimmt nach etwa 6 Stdn. eine ziegelrote Färbung an, die sich innerhalb eines Tages noch mehr vertieft, während die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen wasserklar und farblos bleibt. Bei darauf folgendem Erhitzen wird die Rotfärbung des Niederschlages noch etwas kräftiger.

Die Glykuronsäure verhält sich dem Bleiessig gegenüber in mancher Hinsicht ähnlich wie die Galakturonsäure, zeigt aber im Endeffekt der Reaktion sehr deutliche Abweichungen, die sich für eine analytische Unterscheidung beider Verbindungen verwerten lassen. Auch wäßrige Lösungen von Glykuronsäure geben zunächst mit wenig Bleiessig einen weißen, flockigen Niederschlag des basischen Bleisalzes, der sich im Überschuß von Bleiessig klar löst. Beim Erhitzen im Wasserbade trübt sich die farblose Lösung ebenfalls in kurzer Zeit sehr stark, und die Mischung färbt sich hellrosa bis fleischfarben. Die zuerst auftretende rötliche Färbung verschwindet aber sehr bald, und der dann ausfallende dichte Bleiniederschlag zeigt nach 1 Min. langem Erwärmen eine gelb- bis rostbraune Lehmfarbe, die sich scharf von der ziegelroten bis blutroten Farbreaktion der Galakturonsäure unter-

scheidet. Glykuron, das Lacton der Glykuronsäure, gibt, in wäßriger Lösung mit Bleiessig versetzt, in der Kälte keine Fällung, beim Erhitzen im Wasserbade schlägt sich aber infolge der Verseifung des Lactons durch die alkalische Bleilösung schnell das basische Bleisalz nieder, das ebenso wie bei der freien Glykuronsäure sehr bald denselben Farbumwandlungen unterliegt. Noch größere Unterschiede im Verhalten der Glykuronsäure ergaben sich, wenn man die wäßrigen, farblosen, klaren Lösungen beider Säuren in überschüssigem Bleiessig nebeneinander bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Während die Bleilösung der Galakturonsäure sich hierbei schon nach wenigen Minuten deutlich rötlich färbt und nach etwa 1 Stde. bereits eine kräftige fuchsin-artige Färbung angenommen hat, bleibt die der Glykuronsäure 1 bis häufig 2 Stdn. unter gleichen Umständen vollkommen farblos und beginnt erst dann, sich langsam schwach rosa zu färben. Nach 24-stdg. Stehen zeigen die beiden Mischungen sehr beträchtliche und leicht erkennbare Farbdifferenzen. Aus der Galakturonsäure-Lösung hat sich ein ziegelroter Niederschlag gesenkt, dessen Farbe sich beim Erhitzen noch mehr vertieft; dagegen ist in der Glykuronsäure-Lösung eine nur rosa bis fleischfarbene Fällung entstandene, die beim Erwärmen eine lehmbräune Farbnuance annimmt. Bei entsprechendem Vergleich mit reinen Substanzen ist nach dieser Arbeitsweise bei einiger Übung auch ein Nachweis von Galakturonsäure in Mischungen mit Glykuronsäure möglich.

Die rote Blei-Reaktion der Galakturonsäure erinnert in ihren anfangs auftretenden hellroten Farbtönen zum Teil an die bekannte Farbreaktion von O. Schmidt⁶⁾ und M. Rubner⁷⁾ auf Glykose und Galaktose. Eine Verwechslung hiermit ist aber nicht gegeben, da zur Ausführung dieser Probe neutrales Bleiacetat (Bleizucker) und Ammoniak benötigt wird und die zuerst sich bildende, rötliche Färbung beim Erhitzen der Mischungen bald in braun umschlägt. Auch verläuft diese Reaktion nur bei Gegenwart von Ammoniak. Mit Bleiessig allein erhitzt, färben sich Lösungen von Hexosen gelb- bis rotbraun und scheiden erst nach langem Erwärmen geringe Mengen graubräunlicher Niederschläge ab.

Die beschriebene Farbreaktion der Galakturonsäure wird auch von Zucker-carbonsäuren nicht gegeben. Lösungen von Glykonsäure, Galaktonsäure und Arabonsäure bleiben nach Zusatz von Bleiessig und nachfolgendem Erhitzen klar und farblos. In Lösungen von Zuckersäure und Schleimsäure entstehen mit überschüssigem Bleiessig dicke, weiße Niederschläge, die sich beim Erwärmen nicht verändern. Brenztraubensäure und Oxy-brenztraubensäure liefern mit Bleiessig weiße Fällungen, die beim Erhitzen im Wasserbade sich nur schwach gelblich bzw. graubraun färben. Saccharinsäure und Dioxy-maleinsäure geben unter gleichen Bedingungen ebenfalls keine roten Farbtöne.

Die Bildung des roten Bleisalzes erfolgt nur mit der freien Galakturonsäure und ihren Salzen, nicht aber mit ihren Komplexverbindungen. Die gallert-artigen Bleisalze der Pektinsäure und der Tetragalakturonsäuren färben sich auch bei längerem Erwärmen mit Bleiessig nur gelblich bis gelborange. Dieses unterschiedliche Verhalten kann mit Vorteil zum

⁶⁾ A. 119, 102 [1861].

⁷⁾ B. 18, Ref. 480 [1885]. — Vergl. auch C. Neuberg, Der Harn, Berlin 1911, I 367.

Studium der Ferment-Wirkung der Pektolase⁸⁾ verwendet werden, die Tetragalakturonsäuren zu monomolekularer Galakturonsäure spaltet. Das Auftreten der abgesprengten Galakturonsäure ist hierbei in den Ferment-Lösungen leicht mittels der roten Blei-Reaktion festzustellen und näher zu verfolgen.

Es gelang schließlich, diese typische Reaktion zu einer allgemein anwendbaren Methode für den Nachweis von Galakturonsäure und Pektin in Pflanzenstoffen weiter auszubauen. Folgendes Verfahren hat sich bisher dabei am besten bewährt:

Die zerkleinerte, abgepreßte und zur Entfernung der löslichen Saftbestandteile, des Chlorophylls, der Fette etc. möglichst mit Wasser und kochendem Alkohol ausgezogene Pflanzenmasse wird mit der etwa 10—20-fachen Menge 1-proz. Schwefelsäure im Autoklaven auf 4 Atm. Überdruck (entspr. einer Außen-Temperatur von etwa 145°) erhitzt und das Ganze $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. auf dieser Temperatur gehalten. Die durch ein Kolliertuch abgessene Hydrolysen-Flüssigkeit wird durch Erwärmen mit überschüssigem Bariumcarbonat auf dem Wasserbade neutralisiert und vom Bariumsulfat und -carbonat abfiltriert. Das Filtrat dampft man auf ein kleines Volumen ein, entfärbt es gründlich in der Wärme mit Tierkohle und versetzt die klarfiltrierte Lösung mit dem 4—5-fachen Volumen Alkohol. Ist Galakturonsäure zugegen, so fällt diese jetzt als Bariumsalz aus. Der flockige Niederschlag wird abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen, in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Tierkohle geklärt, bis sie möglichst farblos abläuft oder nur noch schwach gelblich gefärbt ist. Wird diese Flüssigkeit mit Bleiessig versetzt, so fällt ein farbloser Niederschlag aus, der sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder löst. Erhitzt man die so erhaltene Lösung etwa 1 Min. im Wasserbade, so zeigt dann die Bildung eines deutlich ziegelroten Niederschlages das Vorhandensein von Galakturonsäure an. Bei Gegenwart von viel Galakturonsäure-Verbindungen gibt gewöhnlich schon die von der Schwefelsäure befreite und entfärbte Hydrolysen-Lösung direkt die typische Blei-Reaktion. Bei geringen Mengen von Pektinsubstanz neben viel anderen Kohlenhydraten oder färbenden Beimengungen muß zuvor immer erst das Bariumgalakturonat in der angegebenen Weise angereichert werden. Zur weiteren Bestätigung der Befunde in den untersuchten Lösungen kann nebenher auch der positive Ausfall der Naphthoresorcin-Reaktion und die Oxydation zu Schleimsäure dienen.

Zahlreiche Beispiele zeigten die weitgehende Anwendungsmöglichkeit dieser Methode. Positive Reaktion unter Bildung eines deutlich ziegelroten Bleiniederschlages gaben, zum Teil schon in den Hydrolysaten direkt, Citrus-Pektin⁹⁾, Wurzeln und Blätter frischer Zuckerrüben, Trockenschnittel aus Rüben, Disteln, Brennesseln, Quitten-Fruchtfleisch, Apfelsinen-Schalen, Traganth, Strohflachs, sowie Buchen- und Fichtenholz.

In letzterem Falle wurden z. B. 100 g Sägespäne des Holzes mit 400 ccm 1-proz. H₂SO₄ 30 Min. bei 4 Atm. hydrolysiert, die Lösung mit Kohle entfärbt und mit BaCO₃ erwärmt. Das aus dem eingengten Filtrat ausgefällte Ba-Salz gab, in Wasser gelöst und mit Bleiessig erwärmt, kräftig ziegelrote Bleifällung und gleichzeitig positive Naphthoresorcin-Reaktion.

Damit ist zum ersten Male der bis dahin strittige Nachweis von Galakturonsäure bzw. von Pektinresten im Holz mit Sicherheit erbracht

⁸⁾ F. Ehrlich, *Cellulose-Chemie* 11, 163 [1930]; *Ztschr. angew. Chem.* 43, 1072 [1930], 44, 463 [1931].

⁹⁾ Bezogen von der California Fruit Growers Exchange, Ontario (Californien). Seine Eigenschaften und Zusammensetzung vergl. bei F. Ehrlich in F. Ullmann, *Enzyklopädie d. techn. Chem.* 2. Aufl., 1931, Bd. VIII, S. 316.

worden¹⁰⁾. Dagegen verlief die rote Blei-Reaktion negativ in Rüben-Melasse, Cordofan-Gummi, Floh-, Lein-, Quittensamen, Laminaria und Caragheenmoos. Die aus der Pektinhülle der Kaffee Früchte beim Fermentieren abfallende gelbliche, schwach saure, reduzierende Flüssigkeit, „Miel de café“¹¹⁾ genannt, lieferte, mit Bleiessig erhitzt, schon direkt einen deutlich ziegelroten Niederschlag und gab auch positive Orcin- und Naphthoresorcin-Reaktion. Die freie Galakturonsäure ist hier offenbar aus dem Pektin der Fruchtschalen durch die Enzym-Wirkung einer von Mikroorganismen sezernierten Pektolase entstanden.

Die Aufklärung der chemischen Natur des roten Bleisalzes aus Galakturonsäure ist noch nicht abgeschlossen. Zahlreiche, quantitativ durchgeführte Versuche zeigen, daß bei genügendem Überschuß von Bleiessig (40 bis 50 ccm des etwa 30-proz. Bleiessigs des D. A. B. auf 1 g Galakturonsäure) sowohl aus den heißen, wie aus den kalten Lösungen ein rotes Bleisalz gewonnen wird, dessen Menge nach gutem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther und Trocknen im Vakuum, auf 1.0 g angewandte Galakturonsäure $C_6H_{10}O_7$, H_2O berechnet, ziemlich regelmäßig 2.9–3.4 g beträgt. Im Gegensatz zu der dunkelroten Farbe des ursprünglich entstandenen feuchten Niederschlages ist das getrocknete Bleisalz aus kalten Lösungen meist blaßrosa bis fleischrot gefärbt, das aus heißen Lösungen hellocker bis braunrot. Bei größerem Überschuß von Bleiessig enthält das heiß gefällte rote Bleisalz vakuum-trocken meist konstant etwa 68% Pb neben 3% H_2O , das im Vakuum bei 78° wegzutrocknen ist, und 3.4–3.7% Essigsäure. Je nach der Dauer des offenen Erhitzens und Filtrierens schloß das trockne Bleisalz, aus dem Bleiessig und der Luft herrührend, geringe Mengen von Bleicarbonat ein. Bei gutem Luft-Abschluß betrug aber der Gehalt an Carbonat- CO_2 , die durch kalte Salzsäure abzuspalten war, nur 0.03–0.06%, bei längerdauernden Versuchen und Luft-Zutritt höchstens 1.5% CO_2 . Sehr wesentlich ist, daß neben dieser Carbonat- CO_2 aus dem trocknen Bleisalz nach der Methode von Tollens-Léfévre¹²⁾ durch 8-stdg. Erhitzen mit 12-proz. Salzsäure regelmäßig durchschnittlich 4.3% CO_2 abzuspalten waren. Dieser Befund deutet auf die Gegenwart einer durch Zersetzung der Galakturonsäure entstandenen Carbonyl-carbonsäure hin.

Das in wäßriger Suspension mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zerlegte rote Bleisalz ergab filtriert eine gelbliche bis bräunliche Lösung, die, nach Klärung mit Kohle im Vakuum verdampft, einen rotbraunen, sirupösen, bei weiterem Trocknen erhärtenden Rückstand hinterließ. Die zumeist in Mengen von 50–60% der ursprünglich angewandten Galakturonsäure erhaltene amorphe Substanz löste sich leicht in Wasser und Alkohol und zeigte deutlich sauren Charakter. Auf 1 g berechnet, neutralisierte sie etwa 55 ccm $n/10$ -NaOH gegen Phenol-phthalein. Da ihre weitere Reinigung und die Darstellung eines krystallisierbaren Derivates bisher nicht möglich waren, läßt sich über ihre Einheitlichkeit vorläufig nichts Bestimmtes aus-

¹⁰⁾ E. Hägglund u. Mitarbeiter, Ztschr. physiol. Chem. 177, 248 [1928]. — F. Ehrlich, Cellulose-Chemie 11, 168 [1930].

¹¹⁾ Die von der Kaffee-Verarbeitung herstammenden Proben wurden mir durch freundliche Vermittlung von Hrn. Dr. Ludwig Rose in San José seitens der Regierung von Costa Rica zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle bestens danke.

¹²⁾ F. Ehrlich u. F. Schubert, B. 62, 2023 [1929].

sagen. Sie zeigte meistens sehr schwache Rechtsdrehung, mitunter aber auch Linksdrehung. Die Substanz reduzierte Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung bereits stark in der Kälte. Auf 1 g Substanz bezogen, wurden kochend 54 ccm Fehlingsche Lösung total reduziert. Da die Reaktion mit α -Naphthol und Orcin negativ ausfällt, kann es sich hier nicht um eine Verbindung der Pentosen- oder Hexosen-Reihe handeln. Auch die Ketosen-Reaktion mit Resorcin nach Seliwanow verlief negativ. Besonders bemerkenswert ist demgegenüber aber, daß die Reaktion mit Naphthoresorcin sowohl in der sauren Substanz, wie in dem ursprünglichen roten Bleisalz stets stark positiv gefunden wurde. Mit essigsaurem Phenylhydrazin war nur ein rotbraunes, nicht krystallisierendes Öl abzuscheiden. Beim Versetzen der wäßrigen Lösung der Säure mit Kalk- oder Barytwasser im Überschuß bildete sich sofort eine Trübung, und es schieden sich gelbliche flockige Niederschläge von basischen Salzen aus. Aus der Lösung der amorphen Substanz war das ursprüngliche ziegelrote Bleisalz nicht mehr zu regenerieren. Mit Bleiessig entstand wohl ein flockiger Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels löste, beim Erhitzen im Wasserbade fiel aber aus der Lösung nur ein lehmfarbener bis rötlich brauner Niederschlag. Mit Salzsäure destilliert, ergab die saure Substanz nur Spuren Furfurol, dessen Menge, aus dem Bleisalz nach dem erhaltenen Phloroglucid berechnet, höchstens 0.2–0.3% betrug.

Aus dem bisherigen Gang der Untersuchung läßt sich über die Zersetzung der Galakturonsäure durch überschüssigen Bleiessig und über die Entstehung des roten, offenbar basischen Bleisalzes soviel folgern, daß, ähnlich der Lobry de Bruynschen Umlagerung der Aldosen zu Ketosen, zunächst die Hydroxyl-Ionen des basischen Bleiacetats auf die Aldehyd-Gruppe der Galakturonsäure einwirken und diese in die entsprechende 5-Keto-galaktonsäure verwandeln, die darauf einem weiteren Abbau zu C_4 - oder C_3 -Körpern anheimfällt. Hierbei bildet sich dann unter bestimmten Bedingungen des Milieus das ziegelrote basische Bleisalz einer Carbonyl-carbonsäure, dessen eigentümliche Farbe vermutlich noch durch die Anwesenheit gewisser Nebenprodukte der Reaktion bedingt ist. Die Untersuchung hierüber wird fortgesetzt.

Den HHrn. Dr. A. Kosmahly und Dipl.-Ing. E. Schwemer danke ich bestens für ihre eifrige Mitwirkung bei dem analytischen Teil der Arbeit. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung der Arbeit zu großem Danke verpflichtet.
