20 C.C. für 3,2 g. Alkaloid. Dass die normale Salzsäure nach den bekannten Regeln der Acidimetri sorgfältig titirt sein muss, brauche ich wohl kaum zu betonen.

Spaltungen des Zuckers.

Von E. Reichardt in Jena.

Die Gruppe der Kohle- oder Kohlenhydrate bildet noch immer eine der wenig bekanntesten Abtheilungen der organischen Verbindungen; leider! denn die Wichtigkeit derselben für Pflanzen und Thiere und für die Ernährung der letzteren ist so bedeutend, dass jede weitere Aufklärung als Fortschritt zu bezeichnen ist. Die Producte durch Zersetzung der Kohlenhydrate führen aber auch zu den Fettkörpern und den Alkoholen, woraus wiederum die Wichtigkeit derselben für einen grossen oder den grössten Theil der bekannten organischen Verbindungen hervorgeht.

Bei der alkoholischen Gährung zerfällt der Zucker in Alkohol und Kohlensäure und dies hat wohl zu der Vorstellung geführt, dass der Zucker, und dem angereicht natürlich auch die anderen Kohlenhydrate, als Alkohol ähnliche Verbindungen zu betrachten seien, wie ein Aether oder ein Aldehyd.

Fittig giebt sogar demgemäss Structurformeln (R. Fittig, über die Constitution der sog. Kohlenhydrate. Programm, Fues 1871, Hoppe-Seyler, physiolog. Chemie. Th. I, S. 121 u. f.), welche das Zerfallen der Kohlenhydrate verdeutlichen sollen; er giebt dem Traubenzucker die Formel $C^6H^{12}O^6$, dem Milhzucker dagegen diejenige von $C^{12}H^{22}O^{11}$. Die Zersetzungen verdeutlichen folgende Bilder:

I. Traubenzucker zerfällt in 2 Molec. Alkohol und 2 Mol. Kohlensäure:

II. Milchzucker zerfällt zuerst bei der Gährung in 2 Zuckermoleculé und dann in 4 Mol. Milchsäure.

d. h. die Umsetzung des Traubenzuckers erfolgt unter Aufnahme von $2\text{H}^2\text{O}$ und bilden $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6 + 2\text{H}^2\text{O}$

Alkohol Kohlensäurehydrat;

will man die Kohlensäure in der gewöhnlichen Form wasserfrei in Rechnung stellen, so ist die Aufnahme von $2\text{H}^2\text{O}$ nicht nöthig.

Der Milchzucker geht unter Aufnahme von H^2O zuerst in 2 Mol. Traubenzucker über $= \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11} + \text{H}^2\text{O} = 2\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$ und diese sodann unmittelbar in 4 Mol. Milchsäure $= 4\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^3$.

Diese zur Versinnlichung der inneren Zusammensetzung zweier Kohlenhydrate gewählte bildliche Darstellung giebt in der That die nachgewiesenen oder anzunehmenden Zersetzungserscheinungen wieder und führt zu einer um das Doppelte verschiedenen Schreibweise der Formel für Traubenzucker und Milchzucker.

Nach Musculus erfolgt der Uebergang der Stärke in Dextrin und Traubenzucker wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

Die jederzeit zu beobachtende Anwesenheit des Dextrins bei dem rohen Traubenzuckers entspricht sehr allgemein diesen Verhältnissen.

Die Umwandlung des Rohrzuckers durch Säuren, — das Invertiren —, erfolgt (auch durch Hefe) in folgender Weise:

Trauben- Fruchtzucker.

Beide letzteren unterscheiden sich vor Allem durch die verschiedene Polarisation — Rechts und Links —, sowie durch die leichtere oder schwerere Löslichkeit in Alkohol u. s. w.

Bei diesen Formelaufstellungen kommt dem Trauben- und Fruchtzucker die gleiche, niedrigste Formel mit C^6 zu, weil allerdings beide sehr häufig als Zersetzungs- oder Spaltungsproducte der anderen Kohlenhydrate oder auch Zuckerarten auftreten.

Die Arbeit Grieshammer's¹ verbreitet auch in dieser Beziehung etwas Licht und dürfte die bisherigen Ansichten ändern und erweitern. Grieshammer behandelte auf meine Veranlassung Rohrzucker mit Brom und fand, dass die erste, ziemlich rasch verlaufende Einwirkung beendet ist, wenn 2 Aeq. Br auf 3 Aeq. Zucker der Formel C^6 u. s. w. einwirken. Da für Rohrzucker die Formel $C^{12}H^{22}O^{11}$ angenommen wird, so würden also für 3 Aeq. dieses 4 Br in Wirkung gelangen müssen, jedoch soll für jetzt die Formel $C^6H^{12}O^6$, der Einfachheit wegen, für die Zersetzung beibehalten werden, da Rohrzucker bekanntlich sehr leicht 1 Aeq. H^2O bindet und dann dieser Formel entspricht.

Die Producte der Einwirkung von Br und Cl auf Zucker hatten schon früher Hlasiwetz und Habermann studirt und hierbei eine neue Säure, Gluconsäure, gefunden, welcher sie die Formel $C^6H^{12}O^7$ ertheilten, demnach ein einfaches Oxydationsproduct des Zuckers. Diese Säure wurde von Grieshammer bestätigt und erst genauer festgestellt durch Salze und in ihren sonstigen Beziehungen. Als aber Grieshammer die Menge der Säure ermittelte, so fand er, dass nur der 3. Theil des Zuckers in dieselbe übergehe, während $\frac{2}{3}$ noch als Zucker oder Kohlehydrat verblieben. Diese $\frac{2}{3}$ des Rohrzuckers liessen sich sodann wiederum in Fruchtzucker, d. h. links drehenden, theilen und eine Art Dextrin, d. h.

1) Der Zeitschr. Bd. 215. S. 193.

ein Kohlehydrat, was sofort Fehling'sche Lösung nicht reducirt, durch eine Mischung von Alkohol und Aether vom linksdrehenden Zucker geschieden werden kann und in der Analyse als Kohlenhydrat erwiesen wurde.

Bei der Formel $C^6H^{12}O^6$ würde demnach der Vorgang so zu schildern sein:

Bei der für den Rohrzucker richtigen Formel $C^{12}H^{22}O^{11}$ würde dies zu verdoppeln sein:

Wollte man diesen Vorgang durch 1 Mol. Rohrzucker ausdrücken, so würde dasselbe als $C^{26}H^{66}O^{33}$ zu bezeichnen sein.

Meine frühere Arbeit über die Zersetzung des Traubenzuckers durch Kupferoxydkali nach Trommer und Fehling¹ führte zu dem Nachweis einer Säure, welche ich Gummisäure nannte und derselben die Formel $C^3H^5O^5$ gab. Mit Recht wurde schon in dem Jahresberichte der Chemie von Liebig und Kopp dieser Formel ein Fragezeichen beigefügt, da sie den neueren Ansichten über Constitution der organischen Säuren nicht entspricht. Meine Versuche ergaben jedoch folgende Zersetzung als Erklärung des Vorganges: $4C^6H^{12}O^6 + 20CuO = 4C^3H^5O^5 + C^{12}H^{26}O^{13} + 10Cu^2O + H^2O$, Gummisäure. Gummi.

d. h. neben dieser Säure tritt ein dem Dextrin sehr gleiches Gummi auf. Da die Formel für letzteres, $C^{12}H^{26}O^{13}$, durch das Austreten von 1 At. H^2O theilbar wird, könnte vielleicht dieselbe vereinfacht werden, immerhin steht aber die Thatsache fest, dass der Traubenzucker bei der Oxydation durch CuO sich spaltet in eine Säure und ein Gummi. Letzteres konnte durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker überführt werden, welcher die Trommer'sche Probe wieder gab.

Die Darstellung der Gummisäure liess ich später durch Felsko wiederholen.² Derselbe bestätigte sie, aber als dreibasische Säure und die Krystalle setzt derselbe als Anhydrid voraus. Ganz unabhängig davon hatte früher A. Beyer³ die Gummi-

1) Annal. der Chemie und Pharm. Bd. 127. S. 297 u. f.
Bd. 149. S. 356 u. f.

2) Ebendas.

3) Ebendas. Bd. 131. S. 353.

säure dargestellt und ein Oxydationsproduct derselben erhalten $= C^8H^{10}O^{11}$, wiederum eine Formel mit ungeradem Sauerstoffgehalt. Diese als Oxygummisäure bezeichnete neue Säure soll 2basisch sein. Claus¹ wollte an Stelle der Gummisäure Tartronsäure oder Oxymalonsäure bewiesen haben, deren Formel $C^8H^4O^5$ ist; jedoch sind in der betreffenden Arbeit fast keine weiteren Beweisstücke, als ein Paar Bestimmungen von Basen der Salze enthalten. So wenig ich daher selbst die Einwendungen gegen die Annahme der Gummisäure unterschätzen werde, so wenig sind bis jetzt brauchbare Gegenbeweise gegeben worden, und liegt dies einzig und allein in der so äusserst leichten Zersetzbarkeit der Producte der Einwirkung von Kupferoxyd in alkalischer Lösung auf Trauben-Zucker. Aus der Oxygummisäure erhielt Beyer endlich noch Oxalsäure, welche überhaupt bei weiter gehender Einwirkung von oxydirenden Mitteln auf Zucker zu entstehen pflegt.

Völlig erwiesen ist es aber, dass neben der fraglichen Gummisäure ein Dextrin ähnliches Gummi auftritt und damit stimmen auch die Mengenverhältnisse des verbrauchten Kupferoxydes zu dem Traubenzucker überein. Dies führt wiederum zu einer Erhöhung der Formel für Traubenzucker, gegenüber der jetzt üblichen Annahme, dass gerade diesem die einfachste Formel zu zuertheilen sei.

Die Einwirkung von Br auf Rohrzucker ist im Grunde abermals eine unter Bildung von HBr bewirkte Oxydation und das Oxydationsproduct, die Gluconsäure, war auch von Hlasiwetz und Habermann erkannt worden, dagegen wurde es aber vollständig unterlassen, die Mengen der erzeugten Gluconsäure, wenn auch nur versuchsweise, zu controliren. Dieser Versuch führte dann zu dem überraschenden Ergebniss, dass nur der dritte Theil des Rohrzuckers Gluconsäure bildet, $\frac{2}{3}$ dagegen als Kohlehydrat hinterbleiben mit den Eigenschaften des Fruchtzuckers und eines wiederum Dextrin ähnlichen, durch Säuren noch in Zucker überführbar. Auch hier liegt demnach die Veranlassung vor, die Formel des Rohrzuckers demgemäss zu schreiben, dass die oben mitgetheilte Zersetzung auf 1 Molecül bezogen werden kann.

Die Erfahrungen sind meines Erachtens noch nicht zahlreich genug, um sofort mit der Feststellung der Formeln zu beginnen,

1) Annal. der Chemie und Pharmacie. Bd. 147. S. 114.

aber beide Zersetzungen von Rohr- und Traubenzucker zeigen auf eine Spaltung dieser Formen hin und verlaufen sogar verschieden. Es ist demnach nothwendig, noch weitere derartige Untersuchungen anzustellen, um hierdurch ein bis jetzt unerkanntes Verhalten dieser Körper aufzuklären.

Verspricht auf der einen Seite diese Untersuchung einen Einblick auf die Zusammensetzung der Zuckerarten, so möchte ich doch jetzt schon die practische Bedeutung hervorheben und auch hier zu Versuchen aufmuntern.

Die durch Brom bewirkte Oxydation kann wahrscheinlich auch durch andere Bedingungen hervorgerufen werden; erwiesener Maassen greift der Sauerstoff ganz allgemein umändernd ein. Wie häufig wird es aber beobachtet, dass selbst Lösungen von reinem Rohrzucker bei dem Sauerwerden sich verdicken, gallertartige Beschaffenheit erlangen u. s. w. Wer je mit Zuckerlösungen im Grossen und Kleinen wiederholt und in den verschiedensten Verhältnissen gearbeitet hat, wird diese Erscheinung bei dem Sauerwerden von Syrupen, von Zuckersäften bemerkt haben. Man griff zu den sonst sehr Vieles aufklärenden Pectinkörpern, welche, wie ein *Deus ex machina*, dann plötzlich auftauchten und als ganz selbstverständlich angesehen wurden.

Die Pectinkörper sind aber nach der jetzigen Kenntniss gallertartige oder gallertgebende Kohlenhydrate, zu der Abtheilung des Gummi oder noch besser des arabischen Gummi's gehörend und bei einigen Oxydationserscheinungen des Zuckers, bei welchen sich stets Säuren bildeten, treten andere Zucker- und gummiartige Körper als Neben- oder Spaltungsproducte auf.

Gewiss würde es dankenswerth sein, wenn bei hierher gehörenden Beobachtungen man es versuchte, diese bei der Säurebildung entstehenden Stoffe genauer zu prüfen; zu prüfen, was für Säuren auftreten, ob durch Polarisation und chemisches Verhalten nicht ein geeigneter Einblick auf die Kohlenhydrate zu erlangen sei. Hierzu rechne ich besonders das Verhalten gegen die Fehling'sche Lösung, welche durch Traubenzucker sofort, durch Rohrzucker langsam reducirt wird, durch Dextrin grüngelb gefällt und getrübt wird; endlich wird aber auch die Löslichkeit in starkem, schwächerem und absolutem Alkohol, in Aether zu prüfen sein u. s. w.

Auch auf einem anderen Gebiete, demjenigen der Ernährung, lassen sehr viele Erscheinungen Deutungen zu auf Spaltungen des Zuckers. Das oft räthselhafte Auftreten von Fruchtzucker im Harn, oder wie ich früher erwiesen habe, in vorhergehender Entwicklung Dextrin (Glycogen) u. s. w., sind vielleicht abhängig von zu rasch vorschreitender Säurebildung in den Verdauungssäften, bewirkt durch raschere Oxydation und dadurch bewirkte Spaltung! Mögen diese Andeutungen genügen, um die Beobachtungen auf diesem Gebiete auch nach dieser Richtung zu beleben.

Notiz zu „Vaseline.“

Von Hermann Werner.

Vaseline hat sich vermöge seiner vielfachen Vorzüge mit Recht in der Pharmacie einen Platz vor vegetabilischen und animalischen Fetten errungen, durch Vorzüge, die so allgemein bekannt sind, dass es überflüssig erscheint, hier darauf zurück zu kommen.

So weit mir bekannt, kommen zur Zeit

- 1) Virginia Vaseline von Carl Hellfrich in Offenbach a/M.,
- 2) Vaseline depurata von Gustav Wagenmann in Wien, österreichische Vaseline, deren Verschleiss die Helfenberger Fabrik von Eugen Dieterich übernommen, und
- 3) die amerikanische von der Chesebrough Manufacturing Co. in New-York in den Handel.

Diese drei Präparate verhalten sich, bei fast gleichem Aussehen, verschieden beim Mischen mit peruvianischem Balsam. Das offenbacher sowohl, wie wiener Fabrikat mischt sich bis zum halben Gewicht, und eine Kleinigkeit darüber mit diesem Balsam ganz homogen; bei weiterem Zusatz jedoch scheidet sich derselbe aus, und erscheint unter der Lupe in der Vaseline vertheilt, wie die Fettkügelchen in der Milch. Ein kleiner Zusatz von gelbem Wachs — Hager — oder von einigen Tropfen Ricinus-Oel — Eugen Dieterich — hilft zwar diesem Uebelstande ab, ist aber vielleicht nicht in allen Fällen zulässig.

Dagegen mischt sich das New-Yorker Fabrikat bis zu gleichen Gewichtstheilen mit peruvianischem Balsam ganz homogen, ohne sich im Laufe der Zeit auch nur im Geringsten auszuschei-