

welche sich mit Lebhaftigkeit mit dem Brom verbindet. Es ist mir wahrscheinlich, daß diese Flüssigkeit gebromtes Valerylen ist, welches aus der Bromverbindung des Valerylens eben so entsteht, wie das gebromte Amylen aus der Bromverbindung des Amylens, und daß, wenn man es wiederum der Einwirkung alkoholischer Kalilösung unterwirft, es HBr ausscheidet und sich zu einem neuen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$ umwandeln muß, welcher H_4 weniger enthält, als der ursprüngliche Kohlenwasserstoff, das Amylen. Mangel an Substanz hat mich verhindert, diese Untersuchungen zu verfolgen, welche ich fortsetzen werde, sobald ich über eine neue Menge Valerylen verfügen kann.

Ueber Everniin, Pectin und eine neue glycogene Substanz;

von Dr. *Fr. Stüde*.

Ueber Everniin.

Jene glycogene Substanz, welche ich im vorigen Jahre darstellte und *Everniin* nannte *), habe ich etwas genauer untersucht und ich theile das Resultat meiner Untersuchung im Nachstehenden mit.

Das Everniin bildet ein gelblich-weißes Pulver, welches unter dem Mikroskop ganz amorph erscheint. Es ist geschmack- und geruchlos, quillt im kalten Wasser auf und löst sich sehr leicht in demselben beim Erwärmen. In Kali- und Natronlauge, so wie in verdünnten Säuren ist das Everniin

*) Henle und Pfeufer's Zeitschrift.

sehr leicht löslich, unlöslich dagegen in Alkohol und Aether. Aus der wässerigen, alkalischen und sauren Lösung wird es durch Alkohol und Aether, aus der wässerigen durch neutrales essigsäures Bleioxyd und Ammoniak gefällt. Letztgenannter Niederschlag ist in Essigsäure löslich. Der Eisessig schlägt es ebenfalls aus der wässerigen Lösung nieder, wenn er, wie bei den Glycogenlösungen, im großen Ueberschufs zugesetzt wird. Das Everniin besitzt die Eigenschaft Schwefelblei und schwefelsaures Bleioxyd in Lösung zu halten. Das Schwefelblei wird auf Zusatz von Kalilauge wieder ausgeschieden. Mit Jodtinctur, eben so mit der Lösung von Jod in Jodkalium erhält man *keine* Reaction auf Everniin. Verdünnte Säuren führen es sehr schnell in Traubenzucker über, Speichel scheint ohne Einwirkung auf Everniin zu sein. Die wässerige Lösung des Everniins besitzt eine opalisirende Färbung und je nach der Concentration eine mehr oder weniger schleimige Consistenz.

Um die procentische und atomistische Zusammensetzung des Everniins möglichst genau festzustellen, habe ich zwei Elementaranalysen, die mit allen Cautelen ausgeführt wurden, von demselben gemacht. Die erste ergab in 100 Theilen völlig getrockneter Substanz :

| | |
|--------|-------------|
| 35,8 | Kohlenstoff |
| 7,2 | Wasserstoff |
| 57,0 | Sauerstoff |
| 100,0. | |

Die zweite Analyse stimmte mit der ersten bis auf einige sehr geringe Differenzen vollkommen überein. Sie ergab in 100 Theilen getrockneter Substanz :

| | |
|--------|-------------|
| 35,5 | Kohlenstoff |
| 7,6 | Wasserstoff |
| 56,9 | Sauerstoff |
| 100,0. | |

Zieht man aus diesen procentischen Zahlen das Mittel,

so wird sich ohne viel Zwang die Formel $C^{12}H^{14}O^{14}$ für das Evernin daraus berechnen lassen.

Das Evernin kann dargestellt werden durch Auskochen der Evernia Prunastri. Diese Methode ist jedoch zu weitläufig und mühevoll. Eine leichtere und bequemere Gewinnungsart stützt sich auf die Löslichkeit der Substanz in Kali- oder Natronlauge. Man übergießt eine Quantität der Flechte mit verdünnter Kali- oder Natronlauge, läßt dieselbe mit der Flechte bei gewöhnlicher Zimmertemperatur so lange in Berührung, bis sie eine dunkelgrüne Färbung angenommen hat, und filtrirt sie ab. Die Flüssigkeit enthält neben dem Evernin den Farbstoff der Flechte. Gießt man die hinreichende Quantität Alkohol zu, so fällt die glycogene Substanz in Form von bräunlichen Flocken nieder, die man durch wiederholtes Auflösen in Wasser, durch Kochen mit Thierkohle und Behandeln mit Alkohol oder Aether von dem Farbstoffe reinigen kann. Zugleich mit dem Evernin scheiden sich einige in Alkohol unlösliche Salze aus. Diese entfernt man am Besten dadurch, daß man die wässerige Everninlösung bei gewöhnlicher Temperatur eine Zeit lang stehen läßt, worauf die Salze herauskrystallisiren. Man trocknet die gereinigte Substanz bei gelinder Wärme und zerreibt sie getrocknet in einem Mörser, worauf man ein Pulver von gelblich-weißer Farbe erhält. Das Evernin, dargestellt aus der Flechte, die im Spätherbst und zu Anfang des Winters gesammelt wurde, scheint nach meinen Untersuchungen weder in Bezug auf seine Reactionen, noch auf die Quantität seines Vorkommens in der Flechte von demjenigen abzuweichen, welches zur Zeit des Frühlings und des Sommers aus derselben gewonnen wurde.

Was das Vorkommen des Evernins betrifft, so kann ich bis jetzt nur so viel sagen, daß es ein Hauptbestandtheil der Evernia Prunastri, einer allgemein verbreiteten Flechte ist,

welche je nach der Gegend in verschiedenen Spielarten vorkommt. Ob es auch in der Borrera ciliaris vorhanden ist, d. h. ob jene glycogene Substanz, die ich aus der Borrera ciliaris dargestellt habe, welche dieselben Reactionen wie das Everniin zeigte, mit diesem letzteren identisch ist, oder ob beide sich noch durch gewisse Reactionen von einander unterscheiden, habe ich bis jetzt nicht untersuchen können. Eben so wenig kann ich bis jetzt über das Vorkommen des Everniins in anderen Pflanzen Auskunft ertheilen.

Vergleicht man nun das Everniin mit einer jeden anderen glycogenen Substanz, so findet man, dafs es allerdings die meisten Eigenschaften mit den anderen glycogenen Substanzen theilt, dafs es aber mit keiner von ihnen identisch zu setzen ist. Ich habe seine differenzielle Diagnose schon früher angegeben, wofshalb ich sie hier übergehe. So viel aber sei nochmals gesagt, dafs es nach den Untersuchungen, die ich wieder mit demselben sorgfältig angestellt habe, *als eine für sich dastehende Substanz* zu betrachten sei. Seine möglicherweise günstige Wirkung bei Bleikrankheiten, wegen des Suspendirtwerdens des Schwefelbleies bei seiner Anwesenheit, sei hier nur nochmals angedeutet, weil die Sache theoretisch betrachtet doch Werth zu haben scheint. Etwas näher erörtert habe ich sie schon früher, wofshalb ich hier nich weiter darauf eingehe.

Ueber Pectin.

Die wichtigsten Arbeiten über das Pectin sind noch immer die Abhandlungen von Braconnot und Fremy (diese Annalen XXXV, 318), obgleich sie bereits vor einer Reihe von Jahren erschienen. Die benannten Arbeiten bilden noch immer den Ausgangspunkt für die Untersuchungen über diese Substanz und deren Derivate und sind mit einer Gründlichkeit bearbeitet, dafs es mir kaum möglich war, noch etwas Neues

hinzuzufügen. Die wichtigsten Angaben von Braconnot und Fremy habe ich nur bestätigen, wenigstens berichtigen können. Einige Zeit später als diese Arbeiten erschien eine Abhandlung von Chodnew (Pectin, Pectinsäure und Metapectinsäure, diese Annalen LI, 355), die ebenfalls werthvolle Angaben über das Pectin und seine Säuren enthält. Ich habe die benannten Arbeiten im Großen und Ganzen einer Untersuchung unterworfen und bin dabei zu Resultaten gelangt, die in den meisten Punkten mit denjenigen der drei Forscher übereinstimmend waren, in einigen jedoch von jenen abwichen.

Nach meinen nochmaligen Untersuchungen ist das Pectin eine weißliche, geschmack- und geruchlose Substanz, die unter dem Mikroskop keine Organisation zeigt. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkalien und Säuren, unlöslich dagegen in Alkohol und Aether. Seine wässrige Lösung hat eine opalisirende Färbung, seine Lösung in Alkalien und Säuren ist farblos. Aus der wässrigen Lösung wird es durch Alkohol und Aether so wie durch basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt. Neutrales essigsaures Bleioxyd fällt das Pectin für sich nicht, wohl aber auf Zusatz von Ammoniak. Fremy giebt an, daß die wässrige Pectinlösung durch längeres Stehen die Eigenschaft erlangt, mit neutralem essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag zu geben. Diese Angabe kann ich nicht bestätigen. Ich habe Pectinlösungen acht Tage und länger an der Luft stehen lassen und immer nur mit neutralem essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak einen Niederschlag hervorbringen können. Die Bleioxydniederschläge sind in Essigsäure oder in Natron- und Kalilauge löslich, nicht aber in Ammoniak. Schwefelsaures Kupferoxyd fällt das Pectin aus wässriger Lösung eben so wie basisch-essigsaures Bleioxyd; dieser Niederschlag ist ebenfalls in Kali- oder Natronlauge löslich. Jod bewirkt keine Reaction auf Pectin, auch nicht

die Lösung von Jod in Jodkalium. Durch verdünnte Säuren wird das Pectin nicht in Traubenzucker umgewandelt. Eisessig bewirkt in der wässerigen Lösung keinen Niederschlag, auch dann nicht, wenn er im grofsen Ueberschufs zugesetzt wird. Schwefelblei und schwefelsaures Bleioxyd werden bei Anwesenheit des Pectins nicht in Lösung gehalten.—Was die Einwirkung von *Säuren* auf das Pectin betrifft, so wird letzteres, nach Chodnew's richtiger Angabe, durch Salzsäure rosenroth gefärbt, eben so durch Schwefelsäure. Salpetersäure bewirkt in Pectinlösungen einen leichten weifsen Niederschlag, der Schleimsäure sein soll. Fremy erhielt diesen Niederschlag beim Erhitzen der Pectinlösung mit überschüssiger Salpetersäure. Man kann ihn auch erhalten ohne zu erhitzen, wenn man Pectin in Berührung mit Salpetersäure längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen läfst.

Die Angaben von Braconnot und Fremy in Betreff der Einwirkung von *Alkalien* auf das Pectin und die Pectinsäure habe ich bestätigt gefunden. Pectin verwandelt sich sehr bald, mit Alkalien in Berührung gebracht, in Pectinsäure (Braconnot), und diese, durch weitere Behandlung mit Alkalien, in Metapectinsäure (Fremy). So weit ich die Eigenschaften beider Säuren habe prüfen können, kann ich die Angaben von Braconnot und Fremy über dieselben bestätigen. Die von Chodnew angegebene pectinige und Ueberpectinsäure habe ich leider aus Mangel an Zeit weder auf ihre Existenz, noch auf ihre Eigenschaften untersuchen können.

Um das Pectin darzustellen kann man verschiedene Wege einschlagen.

Braconnot gewann das Pectin aus Aepfeln u. s. w. dadurch, dafs er den Saft derselben durch Kochen von dem vegetabilischen Eiweifs befreite und das Filtrat mit Alkohol versetzte. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol erhielt er das Pectin rein.

Eine bequeme Darstellung des Pectins stützt sich auf die Fällbarkeit desselben durch basisch-essigsäures Bleioxyd. Diese Art der Gewinnung sichert auch zugleich im hohen Grade vor der Beimengung anorganischer Bestandtheile. Ich habe mir das Pectin aus weissen Rüben dargestellt und zwar in folgender Weise. Eine Quantität fein geriebener Rüben wurde mit destillirtem Wasser übergossen und einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die darauf ausgepresste trübe Flüssigkeit wurde durch einmaliges Aufwallen auf dem Feuer von dem Eiweiss befreit und filtrirt. Sie war jetzt klar und opalisirend. Ich versetzte sie alsbald mit basisch-essigsäurem Bleioxyd, worauf sich Pectinbleioxyd neben einer Quantität von schwefelsäurem Bleioxyd in Form eines weissen Niederschlages ausschied. Dieser wurde abfiltrirt und nachdem er mit einer hinreichenden Quantität Wasser übergossen war, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Das Pectin ging dabei, indem es sich von dem Blei trennte, in Lösung und wurde aus derselben, nachdem sie hinlänglich concentrirt war, durch Alkohol gefällt. Abfiltrirt, getrocknet und zerrieben stellte das Pectin eine Substanz von oben beschriebener Beschaffenheit dar.

Setzt man zu der ursprünglichen Pectinlösung *neutrales* essigsäures Bleioxyd anstatt des basischen, so erhält man ebenfalls einen weissen, aber nicht so voluminösen Niederschlag, der kein Pectin enthält, sondern neben dem schwefelsäuren Bleioxyd eine Verbindung von Bleioxyd mit einer *glycogenen Substanz*, von welcher ich nachher noch einiges erwähnen werde.

Eine weitere Methode, durch welche man ebenfalls sehr reines Pectin erhalten kann, ist folgende: Man dampft das ursprüngliche von Eiweiss befreite Filtrat bis zur Syrupdicke ein und setzt Alkohol zu. Es fällt neben einigen in Alkohol unlöslichen Salzen das Pectin und die eben erwähnte gly-

cogene Substanz aus. Alles Gefällte löst man in Wasser auf, reinigt das Pectin und die glycogene Substanz durch Kochen mit Kohle von dem ihnen anhängenden Farbstoffe und läßt aus dem Filtrate die Salze herauskrystallisiren. Hat man die Lösung von diesen letzteren befreit, so behandelt man dieselbe mit etwas verdünnter Schwefelsäure, wodurch die glycogene Substanz in Zucker verwandelt wird und somit die Eigenschaft verliert, durch Alkohol gefällt zu werden. Setzt man also jetzt Alkohol zu, so fällt das Pectin allein aus.

Fremy deutet an, daß man vielleicht vollkommen reines Pectin auf folgende Weise erhalten könne: Man solle unreife Früchte so lange auswaschen, bis sie keine saure Reaction mehr zeigten und bis alles Lösliche gelöst sei. Setze man jetzt Schwefelsäure zu, so bilde sich wieder Pectin und dieß sei wahrscheinlich ganz rein. Die aprioristische Annahme Fremy's habe ich bestätigt gefunden.

Indem ich Pectin, welches auf diese Weise dargestellt war, verbrannte, blieb entweder gar keine, oder doch nur außerordentlich wenig Asche zurück. — Was nun das *Vorkommen* des Pectins betrifft, so ist es eine allgemein bekannte und begründete Thatsache, daß es sich in vielen Früchten und zwar am Meisten zur Zeit der Reife findet. Ueber das Entstehen der Substanz aber in den Früchten ist man im Zweifel gewesen. Man wußte, daß die Substanz in den unreifen Früchten nicht vorhanden ist, daß sie aber nach und nach, je mehr sich jene der Reife nähern, in denselben entsteht und daß die Früchte zur Zeit der Reife eine außerordentliche Menge von Pectin enthalten. Den Grund des Entstehens und der Vermehrung der Substanz sucht Fremy in folgenden Vorgängen: Es soll nach ihm in den Früchten eine in Wasser unlösliche Substanz vorhanden sein, die sich durch Säuren sehr schnell in Pectin verwandelt. Er gab dieser Substanz keinen Namen, weil er sie nicht isoliren

konnte. In den unreifen Früchten nun kann die Säure, die sich in den Zellen befindet, wegen der dicken Wände derselben noch nicht auf die außerhalb der Zellen liegende „grüne, ziemlich consistente Materie“ einwirken; später aber kommen beide dadurch, daß die Zellen größer und deshalb dünnwandiger werden, in nähere Berührung mit einander, bis die Zellenwände endlich zerreißen und ihren Inhalt frei nach außen entleeren. Durch letzteren Vorgang kann die Säure unmittelbar auf die unlösliche Materie einwirken und sie in das lösliche Pectin verwandeln. Die unlösliche Materie kann, wie Fremy angiebt, keine Cellulose sein, weil diese mit Säuren ein solches Verhalten nicht zeigt. — Wenn man die Beschreibung von Fremy bis hierher liest, so glaubt man nicht, daß er an dem Vorhandensein dieser unlöslichen Materie von organischer Beschaffenheit zweifelt. Später aber läßt er selbst Zweifel daran aufkommen, indem er sagt, daß diese unlösliche Materie wohl weiter nichts wäre, als Pectin an Kalk gebunden. Er habe nämlich, wenn er Säuren zu dieser unlöslichen Materie setzte, viel Kalk in der Flüssigkeit gefunden.

Diesen Versuch Fremy's habe ich wiederholt und zwar mit demselben Resultate. Da mir keine unreifen Früchte bei jetziger Jahreszeit zu Gebote standen, so half ich mir in folgender Weise. Ich wusch fein zerriebene reife weiße Rüben so lange mit Wasser aus, bis letzteres farblos abließ und sich keine Salze mehr in demselben befanden. Setzte ich jetzt zu der mit frischem Wasser übergossenen Masse Schwefelsäure, so nahm das Wasser nach und nach eine schleimige Consistenz an und sowohl Pectin als Kalk waren leicht nachzuweisen. Der Pectin- und Kalkgehalt des Wassers war aber im Verhältniß zu der Menge der angewendeten Substanz ein ziemlich geringer. Ich zweifle nach diesem Versuche nicht, daß das Pectin in den Früchten ursprünglich

an Kalk gebunden vorkommt und dafs es durch Einwirkung einer Säure frei wird. Eine Substanz, wie man sie sich immer gedacht hat, ganz organischer Natur, die in Wasser unlöslich ist und durch Fermente oder sonstige Agentien in das lösliche Pectin *übergelt* (Pectose), existirt nicht. Die unlösliche Substanz, welche existirt, ist *organisch-unorganischer Natur und löst das Pectin durch einen einfachen chemischen Vorgang, durch das Hinzutreten einer Säure, frei werden.*

Dafs *der Zucker* in den Früchten nicht aus dem Pectin hervorgeht, davon hat sich schon Fremy überzeugt. Man mag Pectin mit verdünnten Säuren behandeln so lange man will, man erhält keinen Zucker. Chodnew dagegen spricht sich mit voller Bestimmtheit dahin aus, dafs das Pectin in Zucker *überginge*. Einen eigentlichen Grund dafür giebt er aber selbst nicht an. Er äufsert nur, dafs es nicht anders denkbar sei, dafs das Pectin sich in Zucker verwandele, da man keine anderen Substanzen in den Früchten habe, aus welchen derselbe hervorgehen könne. Dafs Chodnew hier im Irrthume ist, brauche ich wohl kaum zu erwähnen. Ich will nur an das Amylum und die Glucoside erinnern. Er spricht allerdings das Amylum den Rüben ab; damit begeht er aber einen neuen Irrthum.

Ueber die Zuckerbildung in den Früchten habe ich keine weiteren Versuche gemacht, weshalb ich nicht näher darauf eingehe. Ich wollte nur Chodnew's Ansicht als nicht stichhaltig dargestellt haben.

Was nun noch *die glycogene Substanz* betrifft, welche ich schon oben erwähnte, so kann ich nur Weniges davon sagen, da ich sie noch nicht für sich dargestellt habe, sondern nur aus einigen Reactionen auf ihre Existenz und auf ihre Eigenschaften schliessen konnte. Die wenigen Eigenschaften, welche ich bis jetzt an ihr erkannt habe, sind folgende :

Sie ist leicht löslich in Wasser, unlöslich aber in Alkohol. Sie verwandelt sich leicht mit Schwefelsäure behandelt in Zucker, wird mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt und zeichnet sich besonders dadurch aus, daß sie mit Jodtinctur eine sehr schöne violette Farbe giebt.

Diese Substanz scheint eine eigenthümliche zu sein, da ich nicht wüßte, bei welcher anderen glycogenen Substanz ich alle diese Eigenschaften anbringen könnte. In allen weißen Rüben scheint sie nicht zu existiren, da ich manche antraf, bei deren wässerigem Auszuge Jod ohne Einwirkung blieb. Ob dieser Auszug wirklich die Substanz nicht enthielt, oder ob sich dieselbe bereits durch irgend einen chemischen Vorgang in Zucker verwandelt hatte, kann ich zur Zeit nicht entscheiden.

Würzburg, im Februar 1864.

Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium des Gewerbe-Institutes in Berlin.

III. Notiz über die Einwirkung von Phenylsäure und Anilin auf Harnstoff;

von *Adolf Baeyer*.

Beim Erhitzen einer Säure mit Harnstoff entsteht im Allgemeinen das entsprechende Amid, indem das austretende Wasser mit dem Harnstoff kohlensaures Ammoniak bildet.