

Die in beiden Fällen mit nur verhältnissmässig geringer Siedepunktsdifferenz vor den Thiocetsäureäthern übergehenden Destillationsproducte zeigen eine so wesentliche Abnahme des Kohlenstoffgehaltes, — der durch die Anwesenheit unzersetzter Chloressigäther im Gegentheil erhöht sein müsste, — dass die Annahme vielleicht nicht ungerechtfertigt erscheint, in den Einwirkungsproducten seien neben den beschriebenen Aethern auch anhydridartige Körper von der Zusammensetzung



enthalten; auch das reichliche Auftreten von Aethylsulfid scheint darauf hinzuweisen.

283. Edmund O. v. Lippmann: Ueber das Lävulan, eine neue, in der Melasse der Rübenzuckerfabriken vorkommende Gummiart.

(Eingegangen am 17. Juni.)

In einem Reservoir, welches, mit Abfalllauge vom Steffen'schen Verfahren der Melassen-Entzuckerung gefüllt, längere Zeit bei heftiger Kälte im Freien gestanden war, fand sich beim Entleeren der sonst klaren Lauge am Boden und in den Ecken des Gefässes ein eigenthümlicher, gelatinöser Niederschlag vor, der bedeutende Konsistenz besass und nur schwierig von den Wandungen losgelöst werden konnte. Derselbe erwies sich in Wasser, Zuckerwasser, Kalkwasser und Alkohol in der Kälte vollständig unlöslich und wurde daher zunächst durch andauerndes Waschen und Auskneten mit kaltem Alkohol und Wasser so lange gereinigt, bis das Waschwasser ungefärbt ablief. Der so erhaltene Körper erscheint als eine hell weingelbe, sehr wasserreiche, aber trotzdem ziemlich konsistente Masse, besitzt keinerlei sichtbare Struktur und zeigt in Aussehen und Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem von Scheibler entdeckten und in der Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1874, Seite 309 beschriebenen Dextran, welches bekanntlich ebenfalls in Melassen vorkommt und mit dem Gährungsgummi der schleimigen- und der Milchsäuregährung identisch ist.

Wie zu erwarten, ging die Gallerte beim Kochen mit Kalkmilch vollständig in Lösung; die so gewonnene Flüssigkeit wurde am Wasserbade eingedampft¹⁾ und gleichzeitig Kohlensäure eingeleitet, um den vorhandenen Aetzkalk zu fällen; sodann brachte man sie in einen

¹⁾ Die hier benutzten Vorschriften sind von Scheibler für die Reinigung des Dextrans angegeben worden.

hohen Glaszylinder, in dem das Absetzen rasch und ziemlich leicht vor sich ging. Die klare Lösung wurde abgezogen, weiter eingedampft, nach dem Abkühlen mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt und schliesslich unter stetigem Umrühren mit einer grossen Menge absoluten Alkohols gefällt. Der in Lösung gegangene Körper scheidet sich hierbei rasch aus und wird als eine gummöse, elastische, vollständig strukturlose Masse erhalten; die einmalige Ausführung der genannten Operationen erwies sich selbstverständlich als ungenügend, vielmehr wurden dieselben noch mehrere Male wiederholt und zwar so lange, bis das Gummi ganz farblos erhalten wurde. Dasselbe ist nunmehr in kaltem Wasser löslich und kann durch oftmaliges, fraktionirtes Fällen dieser Lösung mit starkem und absolutem Alkohol leicht rein gewonnen werden; diese Behandlung ist so lange fortzusetzen, bis die anhängende Salzsäure vollständig und die Aschenbestandtheile so viel als möglich entfernt sind; man erhält dann das Gummi in Gestalt einer weissen, amorphen, noch stark wasserhaltigen Masse. Zuletzt knetet man diese unter absolutem Alkohol aus und bringt die möglichst dünnen Scheibchen in einen mit absolutem Alkohol gefüllten Kolben, den man gut verschliesst: nach Verlauf einiger Tage hat der Alkohol dem Gummi alles Wasser entzogen, sodass derselbe hart, spröde und nach dem Trocknen über concentrirter Schwefelsäure pulverisirbar ist; das Pulver muss, wie beim Dextran, noch längere Zeit in der Wärme getrocknet werden, um es vom aufgesogenen Alkohol vollständig zu befreien.

Der auf diese Weise dargestellte Gummi ist, wie aus dem Folgenden erhellen wird, ein Anhydrid der Lävulose, und um diesem Umstande, sowie einer grossen Analogie mit dem Dextran Rechnung zu tragen, bezeichne ich denselben mit dem Namen Lävulan.

Das reine Lävulan ist ein amorpher, schneeweisser Körper, dem, wie aus beistehenden Analysen zu ersehen, die Formel $C_6H_{10}O_5$ zukommt:

	Gefunden		Berechnet
C	44.37	44.39	44.44 pCt.
H	6.33	6.35	6.17 -
O	49.30	49.26	49.39 -

Sehr beachtenswerth sind seine Lösungsverhältnisse in Bezug auf Wasser; das rohe ungereinigte Lävulan war in kaltem Wasser ganz unlöslich, während es bei andauerndem Kochen sehr langsam in Lösung ging und dann beim Erkalten auch aufgelöst blieb. Das aus der neutralisirten Kalklösung mit Alkohol gefällte wasserhaltige Lävulan endlich erwies sich sowohl in kaltem, als auch in heissem Wasser sehr löslich und giebt eine farblose, klebrige Flüssigkeit, die neutral reagirt und keinerlei Geschmack besitzt. Das wasserfreie Lävulan endlich, wie es nach der Behandlung mit absolutem Alkohol

erhalten wird, löst sich nur in heissem Wasser und geseht beim Abkühlen der Lösung zu einer farblosen, konsistenten Gallerte; die Bindekraft derselben ist so gross, dass man ein Becherglas, welches eine Lösung von einem Theil Lävulan in zweihundert Theilen siedendem Wasser enthält, nach dem Erkalten vollständig umkehren kann, ohne das etwas ausfliesst¹⁾. Erhält man aber die siedende Lösung längere Zeit im Kochen, so verliert sich diese Eigenschaft immer mehr, und nach etwa einstündigem Sieden bleibt das Lävulan auch in der Kälte gelöst. Bei sehr langer Berührungsdauer geht übrigens das wasserfreie Lävulan auch mit kaltem Wasser in Lösung, doch geschieht dies äusserst langsam und ist der Vorgang selbst nach Wochen noch nicht ganz vollendet. — Das im Uebrigen so analoge Dextran zeigt im wasserfreien Zustande dieses ganze Verhalten nicht.

Das Lävulan dreht die Polarisationssebene des Lichtes sehr stark nach links. Sein spezifisches Drehungsvermögen ist, der Zahl nach, dreimal stärker als das des Rohrzuckers und beträgt $\alpha_D = -221^\circ$; es wurde in wässriger Lösung, bei 20°C. , nach der Formel $\alpha_D = \frac{100a}{l \cdot p \cdot d}$ ermittelt, und für Lösungen von 5–30 pCt. Gehalt constant befunden. Die Temperatur ist ohne Einfluss; die bei dieser Gelegenheit bestimmten spezifischen Gewichte der Lösungen fallen mit denen gleichprocentiger Zuckerlösungen fast vollständig zusammen.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 120° liefert das Lävulan quantitativ Lävulose, welche mit der aus Invertzucker gewonnenen vollkommen identisch befunden wurde. Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, dass man durch Lösen gleicher Gewichtstheile Lävulose und Glukose in Wasser eine Flüssigkeit erhält, deren Verhalten in Bezug auf Drehung, Reduktionsvermögen, spezifisches Gewicht u. a. w., ganz und gar das einer durch Invertiren von Rohrzucker dargestellten Invertzuckerlösung ist; diese Beobachtung entzieht den Angaben Maumené's über den Invertzucker, welche ohnedies bisher Niemand hat bestätigen können, den letzten Boden, da hiernach von dem Vorkommen einer dritten inaktiven Zuckerart (der Inactose), in zwei Modifikationen, von denen die eine reducirt, die andere nicht, wohl nicht mehr die Rede sein kann.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert das Lävulan nur Schleimsäure; Febling'sche Lösung wird nicht reducirt, bildet aber in Lösungen von mittlerer Concentration einen schleimigen, blauen Niederschlag, der sich nur langsam zu Boden setzt. Bleizucker fällt

¹⁾ Es erinnert dieses Verhalten an das der Gelose, welche Payen als Bestandtheil der Pflanzengallerte Agar-Agar gefunden hat und die sogar mit ihrem 500fachen Gewicht Wasser eine Gelatine zu bilden vermag. Nach Reichardt ist der Hauptbestandtheil von Agar-Agar dasselbe Paravabin, das er auch im Rübenzellgewebe nachgewiesen hat.

Lävulanlösungen nicht, Bleiessig nur dann, wenn sie sehr concentrirt sind. Das Lävulan schmilzt erst bei 250° C. und zersetzt sich dabei unter heftigem Aufschäumen und Verbreitung eines Karamelgeruches.

In Folgendem sind die charakteristischen Eigenschaften des Lävulans und Dextrans kurz gegenübergestellt:

	Dextran	Lävulan
Löslichkeit des rohen Körpers in kaltem Wasser	—	—
- - - - - heissem -	etwas	etwas
- - - - - Alkohol	—	—
- - - - - Kalkmilch	leicht	leicht
Löslichkeit des gefällten, wasserhaltigen Körpers in kaltem Wasser	leicht	leicht
Löslichkeit des gefällten, wasserhaltigen Körpers in heissem Wasser	leicht	leicht
Löslichkeit des gefällten, wasserhaltigen Körpers in Alkohol	—	—
Löslichkeit des gefällten, wasserfreien Körpers in kaltem Wasser	leicht	gelatinirt
Löslichkeit des gefällten, wasserfreien Körpers in heissem Wasser	leicht	leicht
Specificsches Drehungsvermögen	+ 223°	— 221°
Verdünnte Säure erzeugt	Glukose	Lävulose
Oxydation mit Salpetersäure giebt	Oxalsäure	Schleimsäure.

284. R. Nasini: Ueber das specificsches Drehungsvermögen des Parasantonids.

[Auszug aus den Atti della R. Acad. dei Lincei.]

(Eingegangen am 27. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Parasantonid ($C_{15}H_{18}O_3$) ist ein Isomeres des Santonins, welches durch Einwirkung von Eisessig auf die Santonsäure erhalten wird. Es stellt weisse, bei 110° schmelzende Krystalle dar¹⁾.

Schon in der von Carnelutti und mir veröffentlichten Mittheilung²⁾ über das optische Drehungsvermögen einiger Santoninderivate, machten wir darauf aufmerksam, dass das Parasantonid ein grösseres specificsches Drehungsvermögen besitzt, als alle jene Substanzen, welche bisher in Lösung untersucht werden konnten. Das specificsches Drehungsvermögen des Parasantonids (gelöst in Chloroform) beträgt ungefähr die Hälfte von jenem des Quarzes.

Ich habe nun den Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen dieses Körpers studirt, indem ich dazu solche Flüssigkeiten wählte, welche ein sehr ungleiches Lösungsvermögen für das Parasantonid zeigen. Ich prüfte das Verhalten der Lösungen in

¹⁾ Atti dell' Acc. d. Lincei, Aprile 1878.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2208.