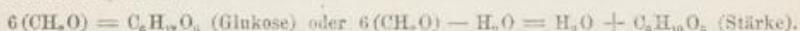
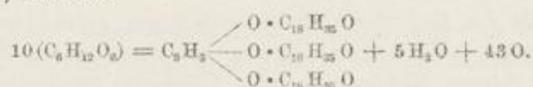


G. Pollacci glaubt, in den dem Sonnenlicht ausgesetzten Blättern durch Eintauchen in eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung Formaldehyd nachgewiesen zu haben.

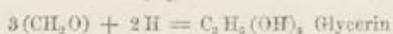
Durch Kondensation des Formaldehyds unter dem Einfluss der Zellthätigkeit des Protoplasmas kann entweder direkt „Glukose“ oder unter Abspaltung von Wasser Stärke entstehen, z. B.



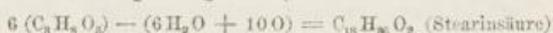
Aus 10 Mol. Glukose können aber 1 Mol. Stearin + 5 Mol. Wasser + 43 Mol. Sauerstoff entstehen, nämlich:



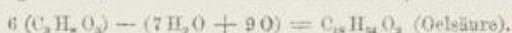
Oder es können durch Kondensation des Formaldehyds auch direkt die Fettbestandtheile (Glycerin und Fettsäure) gebildet werden, z. B.



und aus 6 Glycerin unter Abspaltung von (6 Wasser und 10 Sauerstoff) Stearinsäure:



oder unter Abspaltung von (7 Wasser und 9 Sauerstoff) Oelsäure:



Pringsheim hat gefunden, dass bei der Zerstörung des Chlorophylls im grellen Sonnenlicht ein eigenthümlicher, ölartiger Körper, „Hypochlorin“, entsteht, welcher sich in den Poren des Chlorophylls ansammelt; er nimmt an, dass derselbe im engsten Zusammenhange mit den fetten, ätherischen und wachsartigen Körpern steht.

C. v. Nägeli hat die Vermuthung ausgesprochen, dass ähnlich wie im Thierkörper, so auch in den Pflanzen wenigstens ein Theil des Fettes durch Spaltung oder Zersetzung von Proteinstoffen erzeugt werden kann.

Die stickstofffreien Extraktstoffe bezw. Kohlenhydrate.

Unter „stickstofffreien Extraktstoffen“ versteht man in der Futter- und Nahrungsmittel-Analyse diejenigen organischen Verbindungen, welche ausser Wasser, Proteïn, Fett, Rohfaser und Mineralstoffen in den Nahrungs- bezw. Futtermitteln vorhanden sind und dadurch berechnet werden, dass man Wasser, Proteïn, Fett, Rohfaser und Mineralstoffe addirt und diesen Betrag bei der Berechnung auf Procent von 100 abzieht. Die stickstofffreien Extraktstoffe schliessen demgemäss die verschiedenartigsten Körper ein, nämlich ausser den eigentlichen Kohlenhydraten und ihren Abkömmlingen Pektin-, Bitter- und Farbstoffe, organische Säuren etc.; auch ist einleuchtend, dass sich alle Fehler und Mängel der chemischen Analyse für die sonstigen Bestandtheile der Futter- und Nahrungsmittel in dieser Gruppe vereinigen, so dass die Angabe für die „stickstofffreien Extraktstoffe“ auch der Menge nach höchst ungenau ist.

In den meisten Fällen bilden die Kohlenhydrate den Hauptantheil dieser Nährstoffgruppe, weshalb dieselbe auch mit der einfachen Bezeichnung „Kohlenhydrate“ zusammengefasst wird. Die hierher gehörigen organischen Stoffe mögen hier, soweit sie die Nahrungsmittelchemie betreffen, kurz beschrieben werden.

Die Kohlenhydrate.

Die Gruppe der Kohlenhydrate verdankt ihren Namen dem Umstande, dass sie neben Kohlenstoff den Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse enthält, in welchem diese beiden letzteren Elemente Wasser bilden.

Da indess neben denjenigen Stoffen, welche die Eigenart der Kohlenhydrate besitzen, noch andere Verbindungen bestehen, in denen 2H und 1O oder ein Vielfaches hiervon mit Kohlenstoff verbunden ist, wie beispielsweise Essigsäure $C_2H_4O_2$, Milchsäure $C_3H_5O_3$, Pyrogallol $C_6H_6O_3$, Erythrit $C_4H_{10}O_5$ etc., Verbindungen, welche eine ganz andere Beschaffenheit haben, als die mit dem Namen Kohlenhydrate bezeichneten, so musste die Begriffserklärung noch enger gefasst werden und man bezeichnete eine zeitlang¹⁾ mit Kohlenhydraten nur die wahren Zuckerarten, die stets mindestens 6 Atome Kohlenstoff oder Vielfache hiervon, ferner mindestens 5 Atome Sauerstoff mit 10 Atomen Wasserstoff oder Vielfache von diesen enthalten.

Nachdem aber von Kiliani und Tollens erwiesen ist, dass es auch Zuckerarten bezw. diesen nahestehende Körper giebt, die nur 5 Atome Kohlenstoff enthalten, so geht heute der Begriff Kohlenhydrate wieder weiter, indem man zu denselben auch solche Verbindungen rechnet, welche weniger oder mehr als 6 Atome Kohlenstoff enthalten, die aber bezüglich der Konstitution, des chemischen und optischen Verhaltens, sowie gegen Enzyme ein gleiches oder ähnliches Verhalten als die wahren Zuckerarten zeigen, und als mehrwerthige Alkohole bezw. deren Abkömmlinge aufgefasst werden können.

Wenn über die sonstigen chemischen Baustoffe des Thier- und Pflanzenreiches noch manche Unklarheit herrscht und wenig Einsicht in die Natur derselben vorhanden ist, hat die Konstitution der Kohlenhydrate im letzten Jahrzehnt eine wesentliche Aufklärung erfahren, die wir vorwiegend den wichtigen Untersuchungen von Kiliani, B. Tollens, E. Fischer u. A.²⁾ verdanken.

Konstitution der Kohlenhydrate. Die Kohlenhydrate werden jetzt allgemein als die Aldehyde oder Ketone mehrwerthiger Alkohole bezw. Abkömmlinge hiervon aufgefasst und rechnet man hierzu im weiteren Sinne alle ähnlich konstituirten Verbindungen, welche Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss wie Wasser enthalten und die je nach dem Gehalt an Kohlenstoff in den Aldehydalkoholen in Diosen, Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen, Heptosen, Oktosen, Nonosen etc. eingetheilt werden, also:

CHO	CHO	CHO	CHO	CHO	CHO	
CH ₂ OH	CHOH	(CHOH) ₂	(CHOH) ₃	(CHOH) ₄	(CHOH) ₅	
Glykolyl-	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	etc.
aldehyd, Diase	Glycerose,	Erythrose,	Arabinose,	Glukose,	Heptose	
	Triose	Tetrose	Pentose	Hexose	Heptose	
C ₂ H ₄ O ₂	C ₃ H ₆ O ₃	C ₄ H ₈ O ₄	C ₅ H ₁₀ O ₅	C ₆ H ₁₂ O ₆	C ₇ H ₁₄ O ₇	

¹⁾ Vergl. Tollens: Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate. Breslau 1888.

²⁾ Aus der reichen Litteratur über diese Verbindungen mögen folgende Quellen angegeben werden:
R. Sachsse: Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlenhydrate und Proteinsubstanzen. Leipzig 1877.

Edm. O. v. Lippmann: Die Chemie der Zuckerarten. Braunschweig. 2. Aufl. 1895.

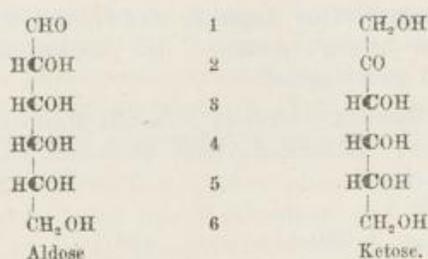
B. Tollens: Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate. Breslau. 2. Aufl. 1898.

E. Fischer: Die Chemie der Kohlenhydrate und ihre Beziehungen für die Physiologie. Berlin 1894.

Die besonders wichtigen Untersuchungen von E. Fischer und seinen Schülern finden sich in einer Reihe von Abhandlungen in: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin von 1886—1896, 19—29, ferner Zeitschr. f. physiol. Chemie 1898, 29, 60.

Von diesen Aldehydalkoholen kommen in den Nahrungsmitteln nur die Pentosen und Hexosen in Betracht; die bekannten Aldehydalkohole mit weniger oder mehr Kohlenstoff-Atomen kommen entweder in Nahrungsmitteln nicht vor oder sind nur künstlich dargestellt. Auch von den Pentosen sind bis jetzt nur die Anhydride derselben $C_5H_8O_4$, die Pentosane oder die zugehörigen Alkohole $C_5H_{12}O_5$, die Pentite (d. h. in einer Form „Adonit“) natürlich fertig gebildet in den Pflanzen vorgefunden; nur die Gruppe der eigentlichen Zuckerarten, die Hexosen, ist sowohl durch die zugehörigen Alkohole, als die Anhydride bzw. deren Vielfache in der Natur weit verbreitet.

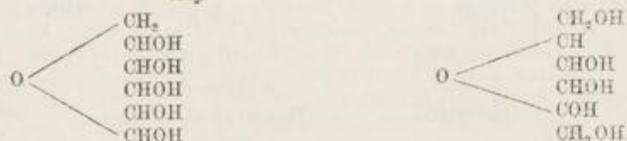
Bei den Hexosen unterscheidet man, je nachdem sie als Aldehyd- oder Ketonalkohole aufgefasst werden, zwischen Aldohexosen und Ketohexosen, denen man folgende Konstitutionsformeln¹⁾ beilegt:

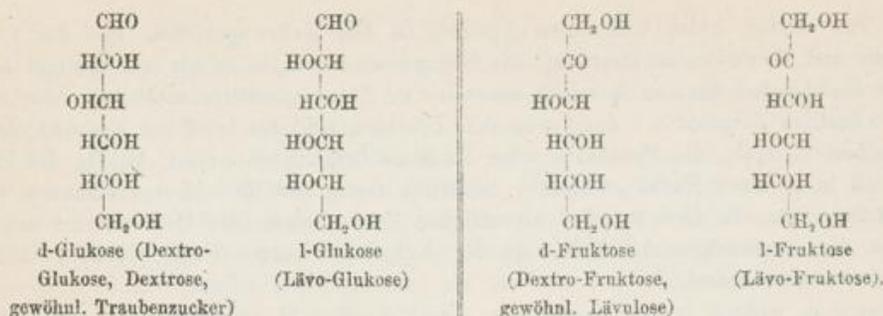


Bei den Aldosen sind 4, bei den Ketosen gleich wie bei den Pentosen 3 asymmetrische Kohlenstoff-Atome vorhanden, indem z. B. bei den Aldosen das mit No. 2 bezeichnete C-Atom mit CHO, H, OH und $C_4H_8O_4$, das mit No. 3 bezeichnete C-Atom mit $C_2H_5O_2$, H, OH und $C_3H_5O_3$ etc. verbunden ist. Aus dem Grunde sind nach der van t'Hoff'schen Regel bei den Aldohexosen $2^4 = 16$, bei den Ketohexosen $2^3 = 8$ stereoisomere Verbindungen möglich. Die Stereoisomerie beruht auf der Asymmetrie des 2. Kohlenstoff-Atoms.

Die meisten Hexosen drehen das polarisirte Licht je nach der Stellung der H- und OH-Atome entweder nach rechts oder links oder bilden durch racemische Vereinigung der beiden aktiven Formen inaktive Modifikationen; man unterscheidet daher zwischen dextrogyren = d-, lävoogyren = l- und inaktiven = i-Hexosen; jedoch beziehen sich die Vorzeichen nach E. Fischer nicht auf das wirkliche Drehungsvermögen, sondern auf die Lagerung der H- und OH-Atome, die sich wie ein Gegenstand zu seinem Spiegelbilde verhalten, z. B.:

¹⁾ B. Tollens (l. c. 10) hält auch nicht für ausgeschlossen, dass die Zuckerarten ähnlich wie Äthylen- oder Propylenoxyd ($O \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$) etc. konstituiert sind, also

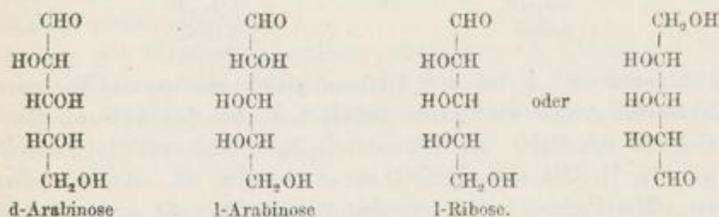




Die d-Fruktose dreht das polarisirte Licht in Wirklichkeit nicht nach rechts, sondern nach links.

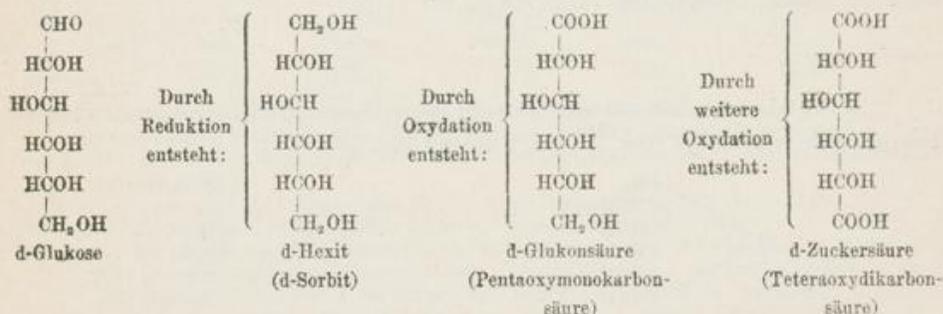
Ausser durch die verschiedene Lagerung der H- und OH-Atome ist auch eine Verschiedenheit dadurch bedingt, dass bei den Aldosen die Gruppen CHO und CH₂OH bald oben, bald unten stehen.

Aehnlich wie die Hexosen verhalten sich die Pentosen, bei welchen jedoch, weil nur 3 asymmetrische Kohlenstoff-Atome vorhanden sind, nur 2³ = 8 Stereoisomere möglich sind, z. B.:

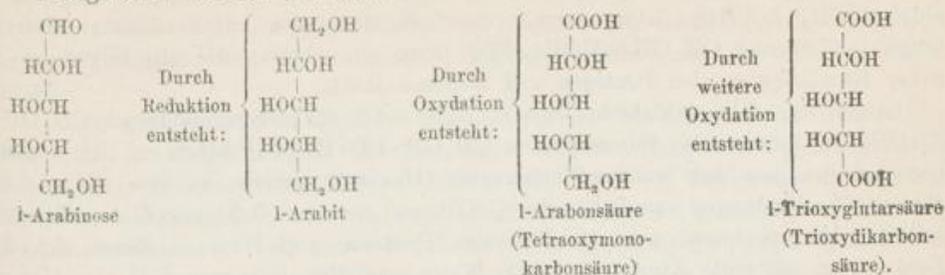


Von den stereoisomeren Zuckerarten sind die meisten bekannt.

Durch Reduktion der Hexosen bezw. Pentosen mit Natriumamalgam erhält man die zugehörigen Alkohole, Hexite bezw. Pentite, durch schwache Oxydationsmittel (Chlor, Brom oder Salpetersäure) die entsprechenden einbasischen Hexon- bezw. Pentonsäuren (Pentaoxy- bezw. Tetraoxymonokarbonsäuren), durch stärkere Oxydation die entsprechenden zweibasischen Dikarbonsäuren (Zuckersäuren bezw. Glutarsäuren), also bei den Hexosen:



Desgleichen bei den Pentosen:



Umgekehrt lassen sich die Alkohole durch Oxydation, die Karbonsäuren durch Reduktion wieder in die Zuckerarten überführen.

Von den Hexiten sind bis jetzt in den Pflanzen gefunden: Mannit, Sorbit und Dulcitol, von den Pentiten nur der der Ribose entsprechende Adonit. Von den Pentiten wie Trioxylglutarsäuren mit je 2 asymmetrischen Kohlenstoff-Atomen sind 4 Raumisomere, von den Tetraoxymonokarbonsäuren ebenso wie von den Pentosen 8, von den Hexiten und Tetraoxydikarbonsäuren (Zuckersäuren) 10, von den Hexonsäuren wie bei den Hexosen 16 Raumisomere möglich.

Synthese der Zuckerarten. Schon oben S. 116 ist erwähnt, dass man als erstes Umwandlungserzeugnis aus Kohlensäure und Wasser in den Pflanzen Formaldehyd CH_2O annimmt, aus welchem durch 6-fache Kondensation Zucker $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ entstehen kann. Auch haben Butlerow, Tollens und Loew durch Kondensation des Formaldehyds mit Kalk einen syrupartigen Körper erhalten, der einige Eigenschaften der Zuckerarten (Reduktion von Fehling'scher Lösung, Eingehen einer Verbindung mit Phenylhydrazin) besitzt, von Tollens „Formose“ genannt wurde und der auch α -Akröse im Gemenge enthalten soll.

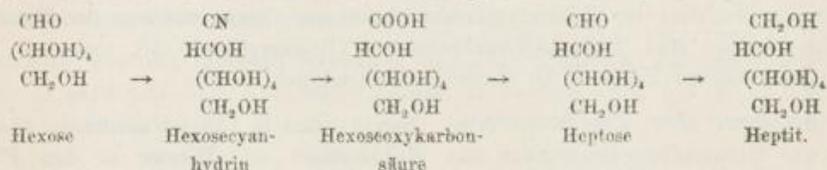
Wichtiger ist der Aufbau der d-Glukose aus der Glycerose von E. Fischer. Bei der Oxydation des Glycerins¹⁾ $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ mit Salpetersäure oder Brom oder Wasserstoffsperoxyd entsteht die Glycerose, ein Gemenge von Glycerinaldehyd $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHO}$ und Glycerinketon $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, welches sich durch verdünnte Natronlauge zu α -Akröse bzw. i-Fruktose kondensiert. Letztere geht durch Reduktionsmittel (Natriumamalgam in i-Mannit, dieser durch Oxydation der Reihe nach in i-Mannose und i-Mannonsäure über. Die i- (oder d- + l-) Mannonsäure lässt sich aber durch das Strychnin- und Morphinsalz bzw. durch Erhitzen mit Pyridin in d- und l-Mannonsäure spalten. Aus dem d-Mannonsäurelaktone (Anhydrid derselben) entsteht einerseits durch Reduktion d-Mannose und d-Mannit, andererseits aus d-Mannose und Phenylhydrazin das d-Glukosazon, welches letztere durch Kochen mit Salzsäure Glukoson und dieses durch Reduktion d-Fruktose liefert.

Einen anderen Ausgangspunkt für den künstlichen Aufbau der Zuckerarten bildet das Glykol $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ (erhalten aus Aethylenbromid $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$)

¹⁾ Das Glycerin lässt sich künstlich herstellen: Aus rohem Holzgeist oder Calciumacetat durch Destillation lässt sich Aceton $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ gewinnen, hieraus durch Reduktion Isopropylalkohol $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$; dieser liefert durch Behandeln mit Chlor Propylchlorid $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ und durch Behandeln mit Chlorjod weiter $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ Propyltrichlorid (Allyltrichlorid oder Trichlorhydrin). Hieraus aber entsteht durch Erhitzen mit viel Wasser auf 160° Glycerin $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, so dass es möglich ist, die Zuckerarten durch das Glycerin hindurch künstlich aus ihren Elementen aufzubauen.

bezw. der Glykolaldehyd $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHO}$ (erhalten aus Chlor- oder Brom- oder Jodacet-
aldehyd $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHO}$); letzteres geht durch Kondensation mit verdünnter Natron-
lauge in Tetrose $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{CHO}$ über, die ebenso wie die Glycerose in
naher Beziehung zu den Pentosen und Hexosen steht.

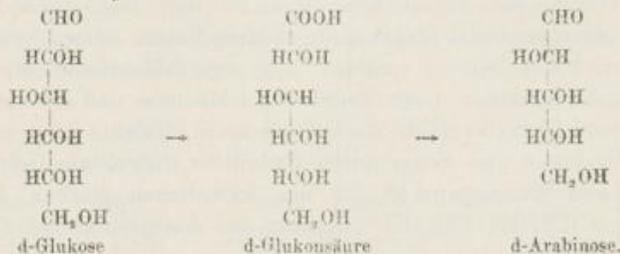
Auch der Glykolaldehyd $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHO}$ und der Glycerinaldehyd $\text{CH}_2\text{OH} \cdot$
 $\text{CHOH} \cdot \text{CHO}$ bzw. das Glycerinketon $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ haben an sich manche
Eigenschaften mit den wahren Zuckerarten (Hexosen) gemein, so dass wir zucker-
ähnliche Verbindungen von 2 Atomen C (Diosen) und von 3 Atomen C an (Triosen)
kennen; hieraus bezw. aus den Tetrosen, Pentosen und Hexosen lassen sich die
Zuckerarten mit mehr Atomen C in der Weiss herstellen, dass man z. B. eine Hexose
mit mässig konc. Blausäure behandelt; es bildet sich unter direkter Anlagerung von
HCN das Cyanhydrin des Hexose; dieses giebt durch Behandeln mit Salzsäure oder
Alkali unter Abspaltung von Ammoniak die Hexose-Karbonsäure und diese lässt
sich durch Behandeln mit Natriumamalgam in das nächst höhere Glied, in eine
Heptose und durch weitere Reduktion in Heptit umwandeln, also:



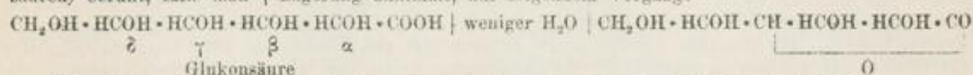
Oder man erwärmt eine Hexose längere Zeit mit Blausäure und Ammoniak,
wodurch das Ammoniaksalz der Hexosekarbonsäure $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_8 \cdot \text{NH}_4$ erhalten wird;
durch Kochen des letzteren mit Baryumhydroxyd erhält man das Baryumsalz
($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_8$)₂ · Ba, welches mit Schwefelsäure zerlegt wird; die freie Säure spaltet sich
beim Verdampfen in Wasser und das Lakton¹⁾ (Anhydrid) $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_7$, welches mit
Natriumamalgam in die Heptose $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$ übergeht.

In dieser Weise sind weiter die Oktose und Nonose aufgebaut worden.

Abbau der Zuckerarten. Umgekehrt kann man aus den Hexosen Pen-
tosen gewinnen, indem man die durch Oxydation der Hexosen mit Chlorwasser er-
haltenen Hexonsäuren, bezw. deren Kalium- oder Calciumsalze bei Gegenwart von
Ferriacetat mit Wasserstoffsperoxyd behandelt²⁾; so lässt sich auf diese Weise aus
d-Glukose d-Arabinose synthetisch darstellen:



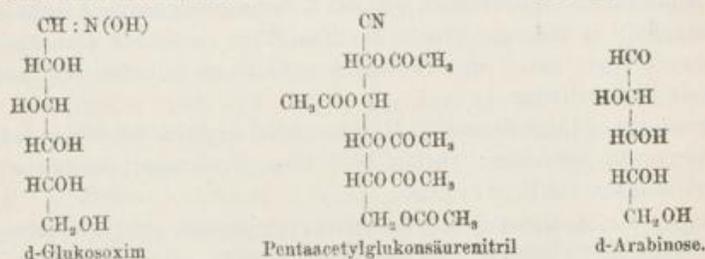
¹⁾ Die Laktonbildung beim Eindampfen oder Stehenlassen der Hexosenkarbonsäuren (Hexon-
säuren) beruht, falls man γ -Lagerung annimmt, auf folgendem Vorgang:



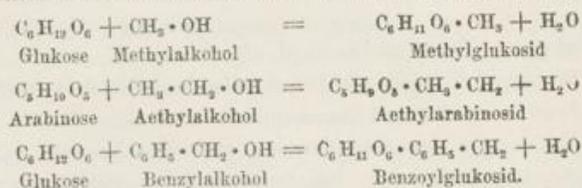
²⁾ Vergl. z. B. A. Wohl: Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1899, 32, 3666.

Nach diesem Verfahren haben Ruff und Ollendorf¹⁾ durch Abbau des Milchsuckers einen aldehydartigen Zucker mit 11 Atomen C erhalten, der bei der Spaltung d-Galaktose, aber weiter nicht d-Glukose, sondern die Pentose d-Arabinose lieferte.

Auch lässt sich der Abbau der Zuckerarten aus den Oximen bewirken, indem man z. B. das d-Glukosoxim (erhalten durch längeres Behandeln der alkoholischen Lösung von d-Glukose mit Hydroxylamin $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt und aus dem erhaltenen Pentacetylglukonsäurenitril durch Alkali erst Blausäure und weiter durch Salzsäure die Acetylgruppen abspaltet, also:



Ebenso wie für den künstlichen Aufbau der Zuckerarten hat E. Fischer auch für die Synthese der Glukoside den Weg gezeigt. Leitet man in die Lösungen der Zuckerarten in Methyl-, Aethyl- oder Benzylalkohol trocknes Salzsäuregas, so bilden sich die Alkyläther der Zuckerarten als die einfachsten Glukoside, z. B.:



Letzteres schmeckt bitter und sind die Bitterstoffe der Pflanzen vielleicht ebenfalls als Glukoside aufzufassen.

In derselben Weise lassen sich durch trocknes Salzsäuregas zwei oder mehrere Zuckermoleküle aneinander lagern und künstlich die Di- bzw. Polysaccharide darstellen.

Ueber die Konstitution der beiden stereo-isomeren Methylglukoside und über ihr Verhalten gegen Enzyme vergl. S. 52.

Allgemeine Eigenschaften der Zuckerarten.

1. Die alkoholische Natur der Zuckerarten giebt sich dadurch zu erkennen, dass

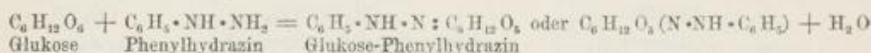
- a) sich der alkoholische Wasserstoff ausser durch Alkyle (vergl. vorstehend) durch Metalle ersetzen lässt, indem z. B. durch Behandeln mit Kalk, Baryt, Bleioxyd Saccharate gebildet werden, die den Alkoholaten entsprechen und durch Kohlensäure zersetzt werden können;
- b) sie sich bei Anwesenheit unorganischer Säuren mit Aldehyden (besonders mit Chloral und Ketonen) unter Wasseraustritt verbinden;

¹⁾ Vergl. z. B. O. Ruff: Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1899, 32, 550, 2269, 3672; 1900, 33, 1798.

- c) der Wasserstoff der Hydroxyle leicht durch Säureradikale vertreten werden kann (vergl. vorstehend die Bildung von Acetylen); bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure entstehen Salpetersäureester (nach Art des Glycerin-nitrats [sog. Nitroglycerins $\text{CH}_2(\text{ONO}_2) \cdot \text{CH}(\text{ONO}_2) \text{CH}_2(\text{ONO}_2)$] gewöhnlich als Nitrokörper bezeichnet; die Pentabenzoylverbindungen entstehen durch Schüt-teln mit Benzoylchlorid und Natronlauge;
- d) durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure HClSO_3 Aetherschwefelsäuren ent-stehen.

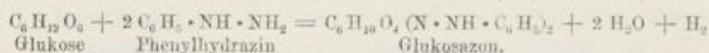
2. Die Aldehyd- und Ketonnatur offenbart sich ausserdurch die bereits vor-stehend erwähnte Reduktionsfähigkeit mittelst Natriumamalgam zu Alkoholen, durch die Oxydationsfähigkeit zu Säuren, durch die Fähigkeit, sich mit Blausäure zu Cyan-hydriden zu verbinden, durch die Bildung von Oxymen mittelst Hydroxylamin noch durch folgende Eigenschaften:

- a) Durch die Fähigkeit, sich mit Phenylhydrazin zu verbinden; in konc. Lösungen verbindet sich ein Mol. Phenylhydrazin (als Acetat) mit einem Mol. Zucker zu Hydrazone:



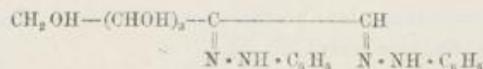
Die Hydrazone sind meistens leicht löslich in Wasser, krystallisiren dagegen aus Alkohol in farblosen Nadeln.

In verd. Lösungen mit überschüssigem Phenylhydrazin dagegen¹⁾ verbindet sich ein Mol. Zucker mit zwei Mol. Phenylhydrazin zu Osazonen:

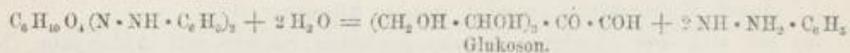


Der Wasserstoff wird nicht frei, sondern bildet mit einem Theile des Phenylhydrazins Anilin und Ammoniak.

Die Hydrazone der Aldohexosen und Ketohexosen sind verschieden, die Osazone dagegen gleich; bei dem zunächst gebildeten Hydrazone wird eine der Aldehyd- oder Ketongruppe benachbarte Alkoholgruppe zu CO oxydirt, während 2H-Atome mit überschüssigem Phenylhydrazin Anilin und Ammoniak bilden; auf die so entstandene Aldehyd- und Ketogruppe wirkt von neuem Phenylhydrazin ein, so dass aus d-Glukose, d-Mannose und d-Fruktose ein und dasselbe Osazon entsteht:



Die Osazone sind gelb gefärbte, leicht krystallisirende Verbindungen, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht aus Glukosazon Isoglukosamin $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH} \text{OH})_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, welches mit salpetriger Säure Fruktose liefert. Mit konc. Salzsäure werden die Osazone in Phenylhydrazin und die sog. Osone gespalten:



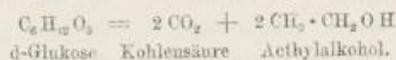
¹⁾ Behufs Ausführung der Reaktion fügt man zu 1 Thl. Hexose etc. 2 Thle. Phenylhydrazin, 2 Thle. 50 %-ige Essigsäure sowie gegen 20 Thle. Wasser und erwärmt bis zu einer Stunde auf dem Wasserbade, wobei sich das Osazon meist krystallinisch abscheidet.

- b) Die Zuckerarten reduciren alkalische Metallsalzlösungen, so ammoniakalische Silberlösung, Fehling'sche Kupferlösung, Sachsse'sche Quecksilberlösung und alkalische Wismuthlösung, indem sie dabei selbst zu Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure oder anderen Säuren oxydirt werden.

Von den Di- und Polysacchariden reduciren nur Maltose und Laktose direkt, die anderen müssen vorher entweder durch Säuren oder Enzyme in Monosaccharide umgewandelt d. h. invertirt werden.

- c) Fast alle natürlich vorkommenden Zuckerarten (bezw. Kohlenhydrate) sind optisch aktiv, indem ihre Lösungen die Polarisationsebene ablenken. Das spec. Drehungsvermögen — $[\alpha(D)]$ d. h. der Winkel, um welchen die Polarisationsebene durch eine Flüssigkeit, enthaltend je 1 g Substanz in 1 cm in einer 100 mm langen Schicht abgelenkt wird — ist nicht nur abhängig von der Temperatur und dem Gehalt der Lösung sowie von der Anwesenheit inaktiver Stoffe, sondern auch von der Zeit nach dem Auflösen der Zuckerarten, indem manche derselben eine Bi- oder Multirotation zeigen, d. h. in frisch bereiteter Lösung stärker optisch aktiv sind, als nach längerem Stehen; d-Glukose dreht z. B. in frischbereiteter Lösung doppelt so stark, als nach dem Stehen; bei gewöhnlicher Temperatur wird die Drehung meist nach 24 Stunden beständig. Der Eintritt der beständigen Drehung kann meistens durch kurzes Erhitzen der Lösungen erreicht werden. Die Drehungsänderung rührt wahrscheinlich von der Bildung verschiedener Oxydmodifikationen her, wobei ein nicht asymmetrisches Kohlenstoffatom in ein asymmetrisches übergeht.
- d) Die Zuckerarten (bezw. Kohlenhydrate) unterliegen unter der Einwirkung von Hefen und Bakterien leicht Gärungen, wobei neben Kohlensäure bald Alkohol bald Säuren auftreten.

- a. Alkoholische Gärung. Durch Hefe bezw. durch deren Enzym, die Zymase, werden viele Hexosen nach folgender Gleichung gespalten:



In Wirklichkeit bilden sich bei der Gärung neben Kohlensäure und Aethylalkohol in Folge von Nebengärungen einige Nebenerzeugnisse wie Glycerin, Bernsteinsäure, Milchsäure u. a.

Jedoch nicht alle Zuckerarten vergähren nach E. Fischer mit Hefe.

1. Zunächst sind nur solche Zuckerarten vergährbar, welche 3 Atome C oder ein Vielfaches hiervon enthalten, also die Triosen, Hexosen und Nonosen; die zwischenliegenden Zuckerarten, die Tetrosen, Pentosen, Heptosen und Oktosen vergähren nicht.

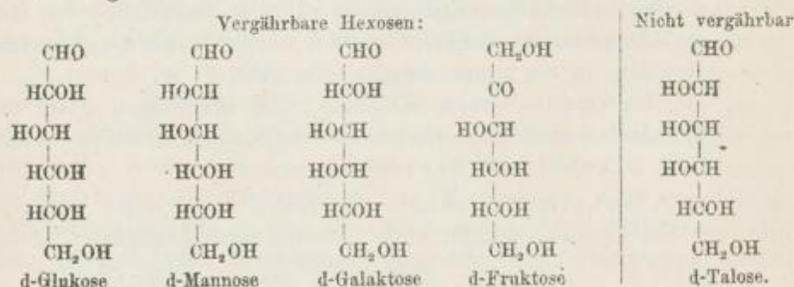
Neuerdings hat E. Salkowski¹⁾ (in ähnlicher Weise wie E. Bendix)²⁾ nachgewiesen, dass auch die Pentosen — wenigstens die Arabinose — durch Hefe vergähren und Aethylalkohol liefern; indess sind die Versuche, wie E. Salkowski selbst angiebt, noch nicht einwandfrei.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 1900, 30, 478.

²⁾ Zeitschr. f. diät. u. physik. Therapie, 3, Heft 7.

B. Tollens und A. Schöne¹⁾ zeigen aufs neue, dass reine Arabinose mit reiner Hefe nicht vergäht, dass allerdings die Pentosen bei Gegenwart von Hexosen und reichlichen Nährstoffen mit in die Zersetzung hineingezogen werden können, aber es sind wahrscheinlich nicht die wirklichen Pentosen (Arabinose und Xylose), welche unter Bildung von etwas Alkohol, Essigsäure und Milchsäure vergähren, sondern die neben den wirklichen Pentosen vorhandenen Stoffe, welche beim Destilliren mit Salzsäure ebenfalls Furfurol liefern. Cross und Bevan²⁾ nennen daher diese Körpergruppe überhaupt „Furfuroide“ und hiervon verschwindet ein Theil bei der Gährung, ebenso wie die Maltose. Mit anderen Kleinwesen als Hefe z. B. mit dem Bacillus aethanticus zersetzt sich nach Frankland und Mac Gregor³⁾ die Arabinose unter Bildung von Alkohol, Essigsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Kohlensäure und Wasserstoff.

2. Aber auch nicht alle Hexosen, auf welche es hier wesentlich ankommt, vergähren mit Hefe. Von den 16 möglichen Aldohexosen haben sich bis jetzt nur drei, die d-Glukose, d-Mannose und d-Galaktose, von den Ketohexosen nur eine, die d-Fruktose als vergährbar erwiesen; die d-Talose ist unvergährbar und giebt E. Fischer diesen Zuckerarten folgende Konstitutionsformeln:



Die d-Fruktose ist vergährbar, weil die noch vorhandenen drei asymmetrischen C-Atome genau so angeordnet sind, wie bei der d-Glukose und d-Mannose; wenn dagegen die Hydroxylgruppen alle oder zum grössten Theil auf der einen Seite stehen, wie bei der d-Talose, so sind die Hexosen nicht vergährbar.

3. Nur die Monosaccharide (Hexosen) werden durch Hefe vergohren; die Disaccharide werden vor ihrer Vergährung durch besondere Enzyme in Monosaccharide gespalten und dann erst vergohren.

So unterliegt die Saccharose erst der Spaltung in d-Glukose und d-Fruktose durch die in der Hefe vorhandene Invertase⁴⁾ (auch Invertin genannt), während die Maltose, die früher als direkt vergährbar angenommen wurde, durch die in der Hefe gleichzeitig vorhandene Maltase⁴⁾ in zwei Mol. d-Glukose zerlegt wird.

¹⁾ Journ. f. Landwirtschaft 1901, 49, 29.

²⁾ Journ. of the federated Institutes of Brewing 1897, 3, No. 1.

³⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1892, 25, Ref. 800.

⁴⁾ Die beiden Enzyme Invertase und Maltase lassen sich nur aus getrockneter Hefe gewinnen;

Die Milchzuckerhefe (Kefir) vergährt keinen Rohrzucker und keine Maltose, enthält aber auch nicht die Enzyme Invertase und Maltase (oder Glukase), dagegen das Ferment Laktase, welches Milchzucker in d-Glukose und d-Galaktose spaltet.

Das Disaccharid Trehalose wird durch ein Ferment des *Aspergillus niger*, durch Grünmalz und durch Froberghefe schwach, die Melibiose (aus Raffinose-Melitriose) durch Unterhefe, nicht aber durch Oberhefe gespalten. Die Melitriose selbst ist durch Invertase der Hefe in Melibiose und d-Fruktose spaltbar.

Von den Glukosiden werden einige durch das Enzym Emulsin, nicht aber durch die Enzyme der Hefe, andere umgekehrt durch letztere, nicht aber durch Emulsin gespalten (vergl. S. 52).

Aus diesem verschiedenen Verhalten der Zuckerarten gegen verschiedene Enzyme schliesst E. Fischer, dass zwischen den wirksamen Enzymen und dem angreifbaren Zucker eine Aehnlichkeit der molekularen Konfiguration, des asymmetrischen Baues der Moleküle bestehen muss, welche sich in ähnlicher Weise verhalten wie Schlüssel und Schloss (vergl. auch S. 52). Es ist wahrscheinlich, dass das Protoplasma der Zellen sich ähnlich verhält wie die Enzyme und die einzelnen Zuckerarten auch im thierischen Lebensvorgang ein verschiedenes Verhalten zeigen, insofern als die gärfähigen Zuckerarten leichter aufgenommen, oxydirt und in Glykogen übergeführt werden, als die nicht gärfähigen Zuckerarten. Thatsächlich lassen sich die gärfähigen Zuckerarten (d-Glukose, d-Mannose, d-Galaktose und d-Fruktose) durch gleichzeitige Oxydation und Reduktion in einander überführen.

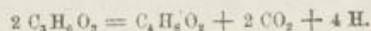
β. Säure-Gährungen. Wie durch Hefe so können die Zuckerarten (bezw. Kohlenhydrate) auch durch andere kleinste pflanzliche Lebewesen gespalten werden.

1. Die Milchsäure-Gährung wird durch den in saurer Milch, faulendem Käse, Magensaft, Sauerkraut etc. vorhandenen Milchsäure-Bacillus, *Bacillus acidi lactici*, und andere Bakterien in zuckerhaltigen Lösungen hervorgerufen, wobei die Zuckerarten (Rohr-, Milchzucker, Gummiarten, Stärke) in Milchsäure zerfallen:



Die Gährung verläuft am stärksten bei 45—55° und bei einem nicht zu hohen Gehalt an freier Säure, weshalb bei der künstlichen Darstellung der Gährungsmilchsäure von Anfang an Zink- oder Calciumkarbonat zugesetzt wird.

2. Buttersäure-Gährung. Milchsäures Calcium geht bei Gegenwart von Käse oder Fleisch, unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff, in buttersäures Calcium über:



oder man kann die Hydrolyse dadurch nachweisen, dass man der frischen Hefe Tolmol oder Thymol zusetzt, wodurch wohl die gärende, nicht aber die hydrolytische Wirkung der Hefe aufgehoben wird. Die aus den Disacchariden gebildeten Monosaccharide lassen sich dann in der Flüssigkeit durch Darstellung der Phenylhydrazinverbindungen nachweisen.

Diese Bildung wird durch das *Bacterium lactis aërogenes* (Escherich) bewirkt. Bei der Gährung des mit Calciumcarbonat versetzten Glycerins durch *Bacillus subtilis* entsteht neben Normalbutylalkohol und etwas Weingeist ebenfalls Buttersäure. Ebenso wird Stärke bezw. Glycerin bei 40° durch *Bacillus subtilis* und *Bacillus bovocipricus*¹⁾ bei Zusatz von Nährsalzen in vorwiegend Buttersäure neben Essigsäure, etwas Bernsteinsäure und Weingeist gespalten.

3. Citronensäure-Gährung. Durch gewisse, dem *Penicillum glaucum* ähnliche Pilze, wie *Citromycetes Pfefferianus* und *glaber*, wird Glukose in Citronensäure umgewandelt und kann letztere auf diese Weise im grossen gewonnen werden.
- γ. Schleimige Gährung. Der *Bacillus viscosus sacchari* verwandelt Rohrzucker, andere kettenförmig aneinander gereihete Bakterien verwandeln Glukose unter Entwicklung von Kohlensäure in einen schleimigen, gummiartigen Stoff um, wobei in letzterem Falle auch d-Mannit und Milchsäure entstehen.
- δ. Cellulose-Gährung. Die Cellulose, die als Anhydrid der d-Glukose aufzufassen ist, wird durch einen im Darmkanal der Thiere, im Teich- und Kloakenschlamm vorkommenden *Bacillus*, vorwiegend *Bacillus amylobacter*, in Kohlensäure, Sumpfgas CH₄, Essigsäure, Isobuttersäure etc. gespalten. Hiermit aber ist die Anzahl der Bakterien, welche die Zersetzung der Kohlenhydrate bewirken, noch nicht erschöpft; ohne Zweifel leben im Wasser wie im Boden verschiedene Kleinwesen, welche sich an dieser Zersetzung betheiligen.

Die Eigenschaften der Zuckerarten, Metallsalze zu reduciren, polarisirtes Licht abzulenken und durch Hefe vergohren zu werden, benutzen wir auch zur quantitativen Bestimmung derselben.

A. Pentosen.

Von den Kohlenhydraten mit weniger als 6 Atomen Kohlenstoff kommen für die Nahrungsmittelchemie zunächst nur der 4-werthige Alkohol, der in der Alge *Proto-coccus vulgaris* vorkommende i-Erythrit (Phycit) CH₂OH(CHOH)₂CH₂OH in Betracht, aus dem durch Oxydation mit verd. Salpetersäure die Erythrose (Tetrose) CHO·(CHOH)₂·CH₂OH entsteht. Der Erythrit kommt auch noch als Erythrin oder Orsellinsäure-Erythrinester in vielen Flechten und einigen Algen vor.

Eine grössere Bedeutung für die Nahrungsmittelchemie dagegen hat die nächst höhere Gruppe der Kohlenhydrate, die der Pentosen C₅H₁₀O₅; zwar sind letztere als solche in der Natur, d. h. als fertige Baustoffe der Pflanzen bis jetzt noch nicht gefunden, und von den zugehörigen 5-werthigen Alkoholen, den Pentiten, kennt man bis jetzt nur den Adonit, CH₂OH(CHOH)₃CH₂OH; indess bilden dieselben in Form von Anhydriden als Pentosane n C₅H₈O₄ in Gummi- und Schleimarten, wie in der Zellmembran vielfach Bestandtheile der Pflanzen.

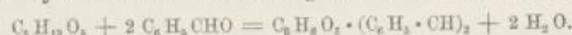
Der Adonit C₅H₇(OH)₅ findet sich im Adonisrieschen (*Adonis vernalis*), ist optisch inaktiv, schmilzt bei 102°, geht durch schwache Oxydationsmittel in die zu-

¹⁾ Vergl. O. Emmerling: Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1896, 29, 2726.

gehörige Aldopentose, in die inaktive Ribose über, die sich umgekehrt wieder durch Reduktionsmittel in Adonit verwandeln lässt.

Die Pentite, 1-Arabit und Xylit sind bis jetzt nur künstlich aus den zugehörigen Aldopentosen durch Reduktion dargestellt.

Der Adonit unterscheidet sich von den anderen Pentiten dadurch, dass er mit Benzaldehyd eine krystallinische Verbindung von Dibenzaladonit bildet:



Zu den Aldopentosen wird jetzt auch der Isodulcit oder die Rhamnose gerechnet, welche als Methyl-Pentose $CH_3(CHOH)_4 \cdot CHO + H_2O$ aufgefasst wird und sich aus verschiedenen in der Natur vorkommenden Glukosiden (Quercitrin, Xanthorhamnin, Hesperidin und Naringin) durch Spaltung bildet; Schmelzpunkt 93° , wasserfrei $122-126^\circ$, ist rechtsdrehend, das Osazon schmilzt bei 180° ; durch Reduktion entsteht daraus der Alkohol, Rhamnit $CH_3 \cdot C_3H_6(OH)_5$, durch Destillation mit Salzsäure entsprechend Methylfurfurol.

Die der Rhamnose isomere Chinovose $CH_3(CHOH)_4CHO$ ist ein Spaltungserzeugniss des in den Cinchonaarten vorkommenden Chinovins mit Salzsäure; die ebenfalls isomere Fukose entsteht aus Seetang (Fucus-Arten) durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure.

Für die bis jetzt dargestellten Aldopentosen gelten folgende Konstitutionsformeln und Eigenschaften:

	l-Arabinose	d-Arabinose	l-Xylose	l-Ribose
1. Konstitutionsformel	$\begin{array}{c} CHO \\ \\ HCOH \\ \\ HOCH \\ \\ HOCH \\ \\ CH_2OH \end{array}$	$\begin{array}{c} CHO \\ \\ HOCH \\ \\ HCOH \\ \\ HCOH \\ \\ CH_2OH \end{array}$	$\begin{array}{c} CHO \\ \\ HCOH \\ \\ HOCH \\ \\ HCOH \\ \\ CH_2OH \end{array}$	$\begin{array}{c} CHO \\ \\ HCOH \\ \\ HCOH \\ \\ HCOH \\ \\ CH_2OH \end{array}$
2. Schmelzpunkt	160°	160°	$144-145^\circ$	—
3. Drehungswinkel $[\alpha(D)]$	$+104,5-105,5^\circ$	linksdrehend	$+20-21^\circ$ ¹⁾	inaktiv
4. Osazone, Schmpunkt } $C_2H_5O_2(N_2HC_6H_5)_2$ }	160°	160°	160°	$154-155^\circ$
5. Molekulare Verbrennungswärme	$557,1-558,3$ Kal.	—	$560,7-561,9$ Kal.	—

Die l-Arabinose wurde zuerst erhalten aus der Metapektinsäure des Rübenmarkes durch Kochen mit Schwefelsäure, dann auf dieselbe Weise aus Gummi-arabicum, Kirsch-, Traganthgummi, Diffusionsschnitteln, Biertrebern etc.

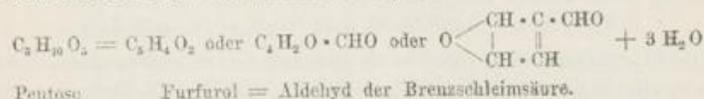
Die d-Arabinose dagegen ist nur künstlich aus d-Glukosoxim durch Abbau (s. o.) und aus d-Glukonsäure durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd dargestellt.

Die Xylose ist zuerst aus Holzgummi gewonnen worden; man zieht Holz mit schwacher Natronlauge, Kalk oder Ammoniak aus und kocht das erhaltene Gummi mit 5%iger Schwefelsäure; es ist als Xylan $n C_5H_8O_4$ auch in grösserer Menge in Heu, Stroh, Kleie etc. enthalten.

¹⁾ Die Xylose besitzt wie die Arabinose Birotation; die frische Lösung zeigt $+38,8^\circ$ Drehung $[\alpha(D)]$.

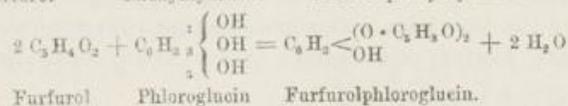
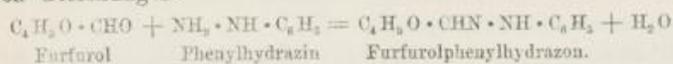
Die Ribose kann ausser durch Oxydation von Adonit auch aus l-Arabinose durch Oxydation derselben zu l-Arabonsäure und durch Erhitzen der letzteren mit Pyridin (Umlagerung in Ribonsäure) dargestellt werden.

Die Pentosen unterscheiden sich dadurch von den Hexosen, dass sie mit Hefe nicht vergähren (vergl. oben) und beim Kochen mit Salz- oder Schwefelsäure nicht Lävulinsäure, sondern Furfurol liefern:



Das Furfurol kann in kleinsten Mengen durch Xylidin und Anilin (essigsaures Anilinöl auf Papier gegossen und getrocknet) an der Rothfärbung erkannt werden.

Das Furfurol bildet sowohl mit Phenylhydrazin als Phloroglucin Verbindungen nach folgenden Gleichungen:



Da die Verbindung sowohl mit Phenylhydrazin als auch mit Phloroglucin in Wasser und saurehaltigem Wasser fast unlöslich ist und die Pentosen wie die Pentosane etc. die obige Umsetzung erleiden, so giebt nach B. Tollens die Destillation der Nahrungs- und Futtermittel mit Salzsäure und die Fällung des Furfurols im Destillat mit Phenylhydrazin oder Phloroglucin — seit einiger Zeit wird nur das letztere angewendet — ein einfaches Mittel ab, die Pentosanverbindungen bezw. die Furfuroide (vergl. oben) quantitativ zu bestimmen (vergl. Bd. III).

Sonstige qualitative Reaktionen: 1. Mit einer gesättigten Lösung von Phloroglucin in starker Salzsäure geben pentosanhaltige Stoffe beim Erwärmen Kirschrothfärbung (hierauf beruht der Nachweis von Holzstoff in Papier mittelst Phloroglucin-Salzsäure). 2. Mit salzsaurem Orcin (0,5 g Orcin in 30 cem Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und dazu 30 cem Wasser) geben dieselben beim Kochen Blaufärbung.

B. Hexosen.

Die Hexosen kommen in grösserer Mannigfaltigkeit in der Natur vor, als die Pentosen bezw. deren Anhydride; nicht nur die zugehörigen Alkohole finden sich natürlich in mehreren Gliedern, sondern auch mehrere Hexosen als solche allein, oder zu mehreren mit einander vereinigt. Man theilt daher diese Gruppe in folgende Abtheilungen ein:

- I. Monosaccharide oder Glukosen,
- II. Disaccharide oder Saccharosen,
- III. Trisaccharide oder Saccharotriosen,
- IV. Polysaccharide und zwar
 1. die Stärke und die ihr nahestehenden Polysaccharide,
 2. das Inulin und andere ähnliche Kohlenhydrate,
 3. die Saccharo-Kolloide, Gummi und Pflanzenschleime,
 4. Stoffe, welche den Glukosen nahe stehen, aber nicht die Konstitution oder Eigenschaften derselben besitzen.

I. Die Monosaccharide oder Monohexosen (Monosen).

Von den 16 möglichen stereoisomeren Aldohexosen kommen in der Natur nur fertig gebildet vor die d-Glukose, d- und l-Mannose und d-Galaktose, von den 8 stereo-isomeren Ketohexosen nur die d-Fruktose und Sorbinose oder Sorbose. Die anderen Glieder dieser Reihe sind nur künstlich dargestellt. Erstere mögen daher hier auch nur Berücksichtigung finden.

Die zu den Hexosen gehörigen, in der Natur vorkommenden 6-werthigen Alkohole sind der Mannit, Sorbit und Dulcit; sie besitzen folgende Eigenschaften:

	l-Mannit	d-Mannit	l-Sorbit	d-Sorbit	Dulcit
Konstitutionsformel	CH ₂ OH				
	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH
	HCOH	HOCH	HCOH	HOCH	HOCH
	HOCH	HCOH	HOCH	HCOH	HOCH
	HOCH	HCOH	HOCH	HCOH	HCOH
	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ O H
Schmelzpunkt	166°	163—164°	75°	75° ¹⁾	188°
Drehung bei Gegenwart von Borax	rechts	links	—	links	inaktiv

d-Mannit oder gewöhnlicher Mannit kommt in der Manna, dem eingetrockneten Saft der Mannaesche (*Fraxinus ornus*) vor, aus welchem er durch Auskochen und Krystallisation (in feinen glänzenden Nadeln) gewonnen werden kann; vielleicht ist der in Pilzen und Algen vorkommende Mannit ebenfalls d-Mannit; er bildet sich bei der Reduktion von d-Mannose und d-Fruktose mit Natriumamalgam, bei der schleimigen Gährung von Saccharose. Der Mannit schmeckt sehr süß. Durch schwache Oxydation mit Salpetersäure liefert er d-Mannose und d-Fruktose, durch stärkere Oxydation d-Mannozuckersäure, Erythritsäure und Oxalsäure.

Der Links- oder l-Mannit entsteht aus l-Mannose, bezw. aus l-Arabinosekarbonsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung, wie ebenso inaktiver Mannit, (d.+l.)Mannit aus inaktiver Mannose (i-Mannonsäure); letzterer ist gleich mit dem synthetisch dargestellten α -Akrit aus der α -Akrose.

d-Sorbit findet sich im Saft der Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) und entsteht durch Reduktion der d-Glukose, sowie neben d-Mannit durch Reduktion der d-Fruktose. l-Sorbit ist bis jetzt nur künstlich durch Reduktion von l-Gulose erhalten worden.

Dulcit (auch Dulcin, Dulkose, Melampyrit, Melampyrin, Evonymit genannt) ist in zahlreichen Pflanzensäften, z. B. von Melampyrum-, Pilinanthus-, Evonymus-Arten und besonders in der Dulcit-Manna von Madagaskar vorhanden. Künstlich wird der Dulcit aus Laktose und Galaktose mit Natriumamalgam erhalten.

Durch Oxydation mit Salpetersäure liefert er Schleimsäure.

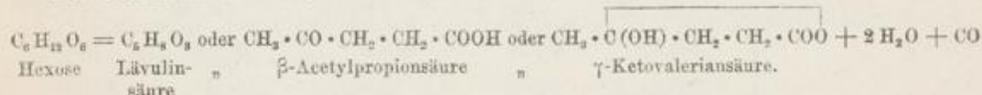
Den durch schwache Oxydation aus den 6-werthigen Alkoholen hervorgehenden Hexosen schreibt man eine gleiche Konstitution wie den Alkoholen zu, selbstver-

¹⁾ Schmilzt wasserfrei bei 103—104°.

ständig, indem an Stelle der einen Alkoholgruppe eine Aldehydgruppe treten muss; auch wird für die zugehörigen 1-basischen Hexonsäuren und 2-basischen Zucker- bzw. Schleimsäuren mit Ausnahme der endständigen Aldehyd- bzw. Alkoholgruppe, die in eine bzw. zwei Karboxyl-Gruppen verwandelt werden, dieselbe Atomlagerung, wie bei den zugehörigen Alkohol oder Hexosen angenommen. Die Hexosen sind die Aldehyde der 6-werthigen Alkohole.

Ueber die Strukturformel der hier zu behandelnden Aldo- bzw. Keto-hexosen vergl. S. 120.

Eine gemeinsame Eigenschaft der Hexosengruppe ist die, dass sie beim Behandeln mit Salz- oder Schwefelsäure — nicht wie Pentosen Furfurol sondern — Lävulinsäure liefern.



Die Umsetzung erfolgt am leichtesten bei der d-Fruktose oder Lävulose, weshalb die Säure den Namen Lävulinsäure erhalten hat.

Die sonstigen allgemeinen Eigenschaften der hier in Betracht kommenden Aldo- und Keto-hexosen erhellen aus folgender Uebersicht:

Eigenschaften:	Aldohexosen			Keto-hexosen	
	d-Mannose	d-Glukose	d-Galaktose	d-Fruktose	Sorbse
1. Schmelzpunkt des wasserfreien Zuckers	—	144—145°	168°	95°	—
2. Spec. Gewicht des wasserfreien Zuckers	—	1,54—1,57	—	1,669 (17,5°)	1,654 (15°)
3. Molekulare Verbrennungswärme	—	673,7 Kal.	669,9 Kal.	—	668,6 Kal.
4. Verhalten gegen Hefe	vergährt	vergährt	vergährt	vergährt	vergährt nicht
5. Desgl. gegen Fehling'sche Lösung	wirken sämtlich reduciend				
6. Desgl. gegen polarisiertes Licht [α (D)] 20° wasserfrei	+ 12,9°	+ 52,50° (nach 24 Stunden) ¹⁾	+ 83,8° (nach längerem Stehen) ²⁾	—90,20 bis —93°	— 43,4°
7. Schmp. des Hydrazons $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$	195°	$\alpha = 145^\circ$ $\beta = 146^\circ$	—	—	—
8. Desgl. des Osazons $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$	204—205°	$\beta = 204—205$	193°	204—205°	164°
9. Liefert mit Salpetersäure bzw. Oxydationsmitteln (H_2O_2 , HgO etc.)	Mannozuckersäure	Zuckersäure	Schleimsäure	d-Erythronsäure und Glykolsäure	Trioxylglutarsäure

Im Einzelnen ist zu diesen Zuckerarten noch Folgendes zu bemerken:

1. Die Mannose kommt wie der Mannit in den 3 Formen als d-, l- u. (d.+l-) Mannose vor; die letzten 2 Formen sind jedoch bis jetzt nur künstlich dargestellt.

¹⁾ Frisch bereitete Lösungen drehen bis +100°.

²⁾ Desgl. bis +130—140°.

Die d-Mannose oder Seminose von 136° Schmelzpunkt wird neben d-Fruktose durch gemässigte Oxydation mit Platinmohr oder Salpetersäure aus gewöhnlichem d-Mannit gewonnen, ferner aus dem Schleim der Salepwurzelknollen oder aus der sog. Reservecellulose (Seminin) verschiedener Pflanzensamen, besonders der Steinnuss durch Hydrolyse beim Kochen mit verd. Schwefelsäure, weshalb sie auch Seminose genannt wird.

Im übrigen theilt sie die allgemeinen Eigenschaften der Hexosen S. 123 und S. 125.

2. Die Glukose ist der Aldehyd des Sorbits und besteht ebenfalls in den 3 Formen als d-, l- und (d-+l)-Glukose. Für die Nahrungsmittelchemie kommt nur die d-Glukose, früher auch Dextrose oder Traubenzucker genannt, in Betracht.

Sie kommt neben der d-Fruktose (der Lävulose oder dem Fruchtzucker) in vielen süssen Früchten (besonders den Weintrauben), im Honig und Harn (bei der Harnruhr, Diabetes mellitus), neben Stärke, Dextrinen und Rohrzucker in vielen lebenden Pflanzentheilen (Blätter, Blüthen, Rinden, Wurzeln und Knollen) vor und entsteht durch hydrolytische Spaltung von Polysacchariden (wie Rohrzucker, Stärke, Cellulose) und von Glukosiden; fabrikmässig wird sie aus Stärke durch Kochen mit verd. Schwefelsäure als sog. Stärkezucker gewonnen.

Ueber die Darstellung von Stärkezucker im grossen vergl. weiter unten diesen Abschnitt. Aus dem technisch gewonnenen Stärkezucker lässt sich nach Soxhlet durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol chemisch reiner Stärkezucker darstellen.

Auch gelingt die Reindarstellung desselben aus Rohrzucker in folgender Weise:

500—600 cem Alkohol von 80% werden mit 30—40 cem rauchender Salzsäure versetzt und in die Mischung nach und nach fein gepulverter Rohrzucker eingetragen. Hört das Lösungsvermögen in der Kälte nach erneutem Zusatz von Rohrzucker und wiederholtem Umschütteln allmählich auf, oder beginnt bereits die gebildete Glukose sich abzusecheiden, so giesst man die Flüssigkeit von etwa noch vorhandenem Rohrzucker ab, und überlässt sie in einem geschlossenen Gefäss der Krystallisation. Nach Beendigung derselben sammelt man die auskrystallisirte Glukose auf einem Filter, wäscht mit Alkohol bis zum Verschwinden der saueren Reaction aus, und trocknet die Krystalle an der Luft oder zwischen Fliesspapier. Das saure alkoholische Filtrat kann durch Eintragen neuer Mengen Rohrzucker abermals zur Darstellung reiner Glukose benutzt werden.

Die auf diese Weise erhaltene Glukose enthält Krystalwasser und besitzt die Formel $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$.

Fr. Soxhlet stellt chemisch reine d-Glukose aus Rohrzucker in folgender Weise dar:

1 kg Rohrzucker wird in 3 l Alkohol (von 90%) und 120 cem konc. Salzsäure bei 45° 2 Stunden invertirt. Nach 10 Tagen bilden sich Krystalle von Glukose; jetzt wird eine Hauptmenge zum Invertiren angesetzt und in die Lösung werden Krystalle hineingeworfen. Nach 36 Stunden ist alsdann über die Hälfte, nach 4 Tagen sämtliche Glukose als feines Pulver ausgefallen. Dieses wird mit 90%-igem und absolutem Alkohol gewaschen und aus reinem Methylalkohol (von 0,810 spec. Gew. für schnelle Krystallisation und von 0,820—0,825 für langsame Krystallisation) bei 20° umkrystallisirt.

Reine d-Glukose kann man ferner aus erstarrtem Natarhonig erhalten, indem man letzteren mittelst Pressen durch poröse Unterlagen von Syrup befreit und aus Alkohol umkrystallisirt.

Endlich liefert aus diabetischem Harn auskrystallisirter Zucker durch Umkrystallisiren reine d-Glukose, jedoch läuft man leicht Gefahr, Verbindungen der d-Glukose mit Chloratrium oder auch Maltose zu erhalten.

Die reine Glukose wird beim Auskrystallisiren aus wässerigen Lösungen in der Kälte als Hydrat mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten. Als Anhydrid scheidet sie sich dagegen sowohl aus Methyl- oder Aethylalkohol, wie auch aus konzentrirten wässerigen Lösungen bei 30—35° ab; auch verliert das Hydrat das Krystallwasser bei ganz gelindem Erwärmen, während bei erhöhten Temperaturen und zwar schon bei 100° ein Schmelzen und eine Gelbfärbung eintritt, ohne dass das Wasser vollständig verdampft.

Das d-Glukose-Anhydrid bildet, aus Alkohol schnell abgeschieden, ein locker zusammenhängendes Krystallpulver oder feine Nadeln; langsam abgeschieden bildet es harte klingende Krusten, sein Schmelzpunkt liegt zwischen 144—146°, das spec. Gewicht desselben ist 1,5384.

Das Glukosehydrat bildet Warzen oder blumenkohlartige Massen, welche aus sechsseitigen, das Licht doppelt brechenden Täfelchen bestehen; es schmilzt zwischen 80—86°.

Die d-Glukose ist weniger süß als Rohrzucker, nach Herzfeld und Th. Schmidt süßen 1,53 Theile wie 1 Theil Rohrzucker. In Wasser und verdünntem Alkohol ist sie leicht löslich, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform.

Das Verhalten der d-Glukose gegen polarisirtes Licht bedarf noch einiger Erläuterungen. Das spec. Drehungsvermögen beträgt nach B. Tollens:

$$\text{für das Anhydrid } C_6H_{10}O_5 \quad [\alpha(D)] = 52,50^\circ + 0,018796 p + 0,00051683 p^2$$

$$\text{für das Hydrat } C_6H_{12}O_6 + H_2O \quad [\alpha(D)] = 47,73^\circ + 0,015534 p + 0,0003383 p^2,$$

worin p den Procentgehalt der Lösung an Anhydrid bezw. Hydrat bezeichnet.

Das spec. Drehungsvermögen wächst nicht proportional mit der Konzentration, sondern ist in verdünnten Lösungen anfangs gering, nimmt allmählich zu und steigt bei 10%-iger Lösung auf 52,74° bezw. 47,92° und bei 100%-iger auf 59,51 bezw. 53,17°. Eine besondere Eigenthümlichkeit der d-Glukose besteht in der Multirotation, eine Erscheinung, die sich dadurch kund giebt, dass eine frisch bereitete Lösung ein starkes Drehungsvermögen und zwar von annähernd $[\alpha(D)] = 100^\circ$ hat, welches indess schon nach kurzer Zeit anfängt zu sinken, und schliesslich nach 24 Stunden die oben angegebene beständige Drehung erreicht; durch längeres Erwärmen und auch durch Zusatz von 0,1% Ammoniak (aber nicht mehr) wird die Multirotation aufgehoben. Man erklärt dieses Verhalten in dem Bestehen zweier optisch verschiedenen Modifikationen, einer weniger drehenden und einer stärker drehenden, von denen die letztere bei längerem Stehen in die erstere übergeht (vergl. auch S. 125). Beimengungen von Alkali und Kalk bewirken allmähliche Abnahme der Drehung.

Das Verhalten gegen Hefe ist schon S. 126 besprochen, ebenso das chemische Verhalten S. 123.

Des Weiteren ist noch Folgendes zu bemerken: Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt die d-Glukose bei 144—146° zu einer amorphen Masse, welche mit Wasser allmählich wieder Krystalle liefert. Bei 170° entsteht unter Austritt von 1 Mol. H₂O eine Verbindung C₆H₁₀O₅, welche mit Wasser ebenfalls wieder in d-Glukose übergeht.

Oberhalb 200° tritt Zersetzung ein, indem sich eine braunschwarze Masse abscheidet, welche allgemein mit dem Namen Karamel benannt wird; zugleich entstehen

bei höheren Temperaturen als gasige Stoffe: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Methan, Wasser, Acetaldehyd, Furfurol, Aceton, Ameisensäure, Essigsäure etc.

In konzentrierter kalter Schwefelsäure löst sich d-Glukose ohne Schwärzung (Rohrzucker und auch Lävulose schwärzen sich). Es entsteht Glukose-Schwefelsäure, aus der Alkohol eine Verbindung von Diglukose mit Alkohol abscheidet.

Salzsäuregas liefert nach Gautier Diglukose oder Dextrin.

Konzentrierte Alkalien zersetzen in der Wärme die d-Glukose schnell, indem die Flüssigkeit eine gelbe bis braune Farbe annimmt, wobei flüchtige Stoffe — Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure —, ferner amorphe Massen, wie Glucinsäure, Saccharinsäure etc. entstehen.

Verdünnte, ätzende und kohlen-saure Alkalien, scheinen, wenn auch sehr langsam, so doch in derselben Richtung zu wirken.

Dem Kalk wird die Fähigkeit zugeschrieben, aus der d-Glukose sog. Saccharin $C_6H_{10}O_5$ zu bilden.

Es bilden sich aber mit Kalk und Baryt auch Glukosate $C_6H_{12}O_6 \cdot CaO$ und $C_6H_{12}O_6 \cdot BaO$, die durch Alkohol gefällt werden.

Mit Chlornatrium bildet d-Glukose eine krystallinische Verbindung von der Formel $2 C_6H_{12}O_6 \cdot NaCl + H_2O$, die sich zuweilen beim Verdunsten von diabetischem Harn abscheidet.

Ammoniak zersetzt die d-Glukose beim Erhitzen unter Bildung von wenig bekannten stickstoffhaltigen Huminsäuren, sowie α -Glukosin $C_6H_8N_2$ und β -Glukosin $C_7H_{10}N_2$.

Aus den Salzen verschiedener Metalle, wie Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Kupfer, Wismuth etc., besonders in alkalischer Lösung, findet meist eine Abscheidung der betreffenden Oxydide oder Metalle unter Oxydation der Glukose zu Ameisensäure, Oxalsäure, Koblen-säure und Glykolsäure statt. Ähnlich jenen Metallsalzen verhalten sich auch Ferricyankalium, Indigo, Lackmus etc.

Silbernitrat mit Aetzkali und so viel Ammoniak, dass sich das ausgeschiedene Silberoxyd wieder löst, giebt bei Gegenwart von Glykosen einen Silberspiegel.

Pikrinsäure liefert mit Dextrose in alkalischer Lösung eine blutrothe Färbung von Pikraminsäure.

Die d-Glukose geht mit den verschiedenartigsten organischen Stoffen Doppelverbindungen ein; so sind die mit den Alkylen (Methyl, Aethyl, Benzyl) schon oben S. 123 erwähnt. Auch kennt man Verbindungen mit Merkaptanen z. B. Glukoseäthylmerkaptal $CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot CH \begin{matrix} \text{SC}_2H_5 \\ \text{SC}_2H_5 \end{matrix}$ mit Phenolen, z. B. Phenolglukosid $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH \cdot (CHOH)_2 \cdot CH \cdot OC_6H_5$, ebenso mit Resorcin, Brenz-

(O)

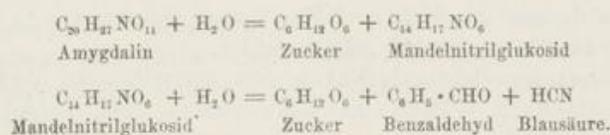
katechin, Orcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Guajakol, dann Doppelverbindungen mit Aldehyden, Ketonen, Oxysäuren, endlich mit stickstoffhaltigen Körpern, mit Phenylhydrazin (vergl. S. 124), mit Hydroxylamin, Anilin, Diamidobenzol, Amidoguanidin etc.

Von solchen Verbindungen kommen hier nur diejenigen in Betracht, die als Glukoside bezeichnet werden, die unter gewissen Einflüssen mehr oder weniger leicht in eine Zuckerart (meistens d-Glukose) und in irgend welche andere, der

Gruppe der aliphatischen oder aromatischen Reihe angehörende Verbindungen gespalten werden.

Die Spaltung erfolgt durchweg als Hydratationsvorgang entweder durch chemische Agentien (meistens Säuren) oder durch Fermente, z. B. Emulsin, Myrosin, Erythrozym, Betulase etc., oder ferner durch einige Schimmelpilze, denen das Glukosid oder eines der Spaltungserzeugnisse als Nährstoff dient. Letztere begleiten das Glukosid meistens in den Pflanzen; jedes Enzym vermag durchweg nur ein bestimmtes oder nur wenige Glukoside in die Bestandtheile zu zerlegen.

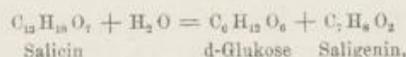
Wenn mehrere Zuckerreste in einem Glukosidmolekül vorkommen, so sind dieselben wahrscheinlich als Polysaccharide im Molekül vorhanden. So spaltet nach E. Fischer¹⁾ das Amygdalin mit Hefenenzymen erst 1 Mol. Zucker ab unter Bildung eines neuen Glukosids (Mandelnitrilglukosid = Amygdonitrilglukosid) und letzteres kann durch Emulsin weiter zerlegt werden, also:



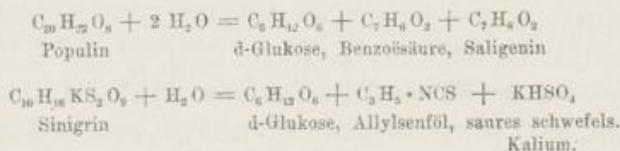
Mit Emulsin verläuft die Spaltung des Amygdalins auf einmal ohne Bildung des Zwischenglukosids.

Da Hefenenzyme die Maltose in 2 Mol. Glukose spalten, so nimmt man an, dass die Glukosereste in dem Glukosid in ähnlicher Weise gebunden sind wie in den Disacchariden oder Diglukosen (vergl. diese).

Die meisten Glukoside bilden neben Zucker nur ein sonstiges Spaltungserzeugnis, z. B.:



bei einigen werden jedoch neben Zucker mehrere Glukosid-Verbindungen abgespalten z. B. ausser bei Amygdalin bei Populin und Sinigrin (myrinsaurem Kalium):



Nachstehende Tabelle möge eine kurze Uebersicht über die wichtigsten Pflanzen-Glukoside, geordnet nach der natürlichen Pflanzenordnung, geben²⁾.

¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1895, 28, 1508.

²⁾ Vergl. J. J. L. van Rijn: Die Glukoside. Chem. Monographie etc. Berlin 1900. Die Schrift giebt eine eingehende klare Darlegung der überhaupt vorkommenden Glukoside, ihrer Eigenschaften und Konstitution.

Glukosid	Vorkommen	Spaltungserzeugnisse:		Spaltung durch:	
		Zucker $C_6H_{12}O_6$	Sonstige Verbindungen		
1. Coniferin $C_{16}H_{22}O_8$	Coniferen: Abies-, Pinus- u. Larix- Arten	1 Glukose	Coniferylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$	Emulsin bei 25 bis 36° während 6 bis 8 Tage.	
2. Thujin $C_{20}H_{22}O_{12}$	Grüne Theile von Thuja occidentalis	1 desgl.	Thujetin $C_{14}H_{14}O_6$	Verd. Mineral- säuren.	
3. Iridin $C_{24}H_{36}O_{12}$	Wurzelknollen von Iris florentina	1 desgl.	Irigenin $C_{18}H_{16}O_6$	Verd. Schwefel- säure.	
4. Crocin $C_{44}H_{70}O_{20}$ unl. in Aether	Blüthenarben von Crocus sativus	9 Glukose	$2 C_{41}H_{70}O_{20} + 7 H_2O =$ Crocetin $C_{34}H_{46}O_8$	Verd. Salz- u. Schwefelsäure u. durch Alkalien.	
5. Pikrocrocin $C_{36}H_{56}O_{17}$ l. in Aether	Bitterer Stoff des Safrans	3 desgl.	2 Terpen $2 C_{10}H_{16}$	Verd. Säuren.	
6. Populin $C_{20}H_{22}O_8 +$ $2 H_2O$	Blätter u. Rinde von Populus-Arten	1 desgl.	Benzoësäure $C_7H_6O_2$	Verd. Mineral- säuren, nicht durch Emulsin.	
7. Salicin $C_{13}H_{18}O_7$	Rinde von Salix- u. Populus-Arten	1 desgl.	Saligenin $C_7H_8O_2$	Verd. Säuren u. durch Emulsin; schwach erwärmt bezw. in Berührung.	
8. Quercitrin $C_{21}H_{28}O_{12}$ Farbstoff	Rinde u. Splint von Quercus tinctoria W. u. in vielen anderen Pflanzen- theilen	1 Rhamnose $C_6H_{12}O_5$ (vergl. S. 129)	Quercetin $C_{12}H_{16}O_7$	Verd. Salz- u. Schwefelsäure.	
9. Polygonin $C_{21}H_{26}O_{10}$	Wurzel von Poly- gonum cuspidatum	1 Glukose	Emodin $C_{12}H_{10}O_5$	Kochen mit verd. Säuren.	
10. Agro- stemma-Sapo- toxin $C_{17}H_{22}O_{11}$	Samen von Agro- stemma Ghitago	4 Glukose	$2 C_{17}H_{22}O_{11} + 6 H_2O:$ Agrostemma-Sapogein $(C_5H_8O)_2H_2O$	desgl.	
11. Helleborein $C_{37}H_{46}O_{18}$	Wurzel von Helleborus-Arten	2 Glukose	Unter Aufnahme von $5 H_2O:$ Helleboratin $C_{19}H_{26}O_8$	1-stündiges Kochen mit 5%iger Salz- säure.	
12. Helleborin $C_{36}H_{42}O_{16}$	desgl.	1 Glukose	Unter Aufnahme von $4 H_2O:$ Helleboresin $C_{30}H_{38}O_4(?)$	Kochen mit verd. Mineralsäuren u. Chlorzinklösung.	
13. Sinigrin oder myron- saurer Kalium $C_{16}H_{18}NS_2KO_9$ $+ H_2O$	Samen des schwarzen Senfs u. anderer Brassica- Arten, nicht aber in Sinapis alba	1 Glukose	Allylsenfö $C_3H_5 \cdot NCS$	Saures schwefelsaures Kalium $KHSO_4$	Ferment „Myrosin“ bei Gegenwart von Wasser.

Glukosid	Vorkommen	Spaltungserzeugnisse:			Spaltung durch:
		Zucker $C_6H_{12}O_6$	Sonstige Verbindungen		
14. Sinalbin $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{13}$	Samen des weissen Senfs (<i>Sinapis alba</i>)	Glukose	Sinalbinsenöl $C_7H_7O \cdot NCS$	Saures schwefelsaures Sinapin $C_{10}H_{24}NO_5$ $HSO_4^1)$	Ferment Myrosin bei Gegenwart von Wasser.
15. Indikan $C_{22}H_{32}N_2O_{14}$	Waid (<i>Isatis tinctoria</i> L.) u. Indigofera-Arten	6 Glukose	Unter Aufnahme von $4 H_2O$: Indigblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$		Ein in der Pflanze vorhandenes Ferment
16. Saponin ²⁾ $C_{28}H_{44}O_{18}$	Wurzel von <i>Saponaria officinalis</i>	Glukose	Sapogenin $C_7H_{14}O_2$	Flüchtiger, aromatisch riechender Körper	—
17. Quillajasäure $C_{19}H_{30}O_{10}$	Rinde von Quillaja <i>Saponaria</i>	4 Glukose	$2 (C_{19}H_{30}O_{10}) + 8 H_2O$: 2 Sapogenin 2 $(C_7H_{14}O_2)$ desgl.		Kochen mit verd. Säuren, durch kein Ferment.
18. Sapotoxin $C_{17}H_{26}O_{10}$	desgl.	4 Glukose	$2 (C_{17}H_{26}O_{10}) + 7 H_2O$: Sapotoxinsapogenin $(C_5H_8O)_2H_2O$		desgl.
19. Phloridzin $C_{21}H_{34}O_{16} + 2 H_2O$	Rinde vom Birn-, Kirsch- u. Pflaumenbaum	1 desgl.	Phloretin $C_{13}H_{14}O_5$		Heisse verd. Salz-, Schwefel-, Phosphor- oder Oxalsäure, nicht durch Emulsin.
20. Amygdalin $C_{20}H_{27}NO_{11}$	Samenkerne der bitteren Mandeln, Kirschen, Pflaumen, Aepfel etc.	2 Glukose	Benzaldehyd $C_7H_{12}O_6$	Blausäure HCN	Emulsin, verd. Säuren u. Wasser bei 160° ; vergl. auch vorstehend S. 126.
21. Sôphorin $C_{27}H_{40}O_{15}$ (gelber Farbstoff)	Blütenknospen der Gelbbeeren (<i>Sophora japonica</i>)	1 desgl.	Isodulcit $C_9H_{17}O_5$	Sophoretin $C_{18}H_{23}O_7$	Verd. Schwefelsäure.
22. Baptisin $C_{28}H_{42}O_{14} + 9 H_2O$	Wurzel von <i>Baptisia tinctoria</i>	Unter Aufnahme von $4 H_2O$: 2 Rhamnose $2 C_6H_{12}O_5 + H_2O$ (vergl. S. 129)		Baptigenin $C_{14}H_{22}O_6$	desgl.
23. Cyclopin $C_{20}H_{30}O_{13}$	Kapthee von <i>Cyclopia</i> -Arten	1 Glukose	Cyclopiaroth $C_{19}H_{27}O_{10}$		Kochen mit verd. Salz- u. Schwefelsäure, nicht von Phosphor-, Essig- oder Weinsäure.

¹⁾ Das Sinapin zerfällt unter dem Einfluss von Alkalien und Barytwasser in Cholin $NC_2H_5O_2$ und Sinapinsäure $C_{11}H_{15}O_5$.

²⁾ Das Wort „Saponin“ ist ein Kollektivbegriff und umfasst alle Glukoside, welche zum Niesen reizen und in wässriger Lösung stark schäumen.

Glukosid	Vorkommen	Spaltungserzeugnisse:		Spaltung durch:
		Zucker $C_6H_{12}O_6$	Sonstige Verbindungen	
24. Lupinid $C_{20}H_{32}O_{16} + 7H_2O$	Gelbe Lupine	2 Glukose	Lupigenin $C_{17}H_{12}O_6$	Erhitzen mit verd. Mineralsäure.
25. Ononin $C_{20}H_{24}O_{12}$	Wurzel von <i>Ononis spinosa</i>	1 desgl. —	Formonetin $C_{24}H_{22}O_7$ Onospin ¹⁾ $C_{22}H_{22}O_6$ Ameisensäure CH_2O_2	Verd. Mineralsäuren Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser.
26. Vicin ($C_8H_{12}N_2O_6$) und Convicin $C_{10}H_{16}N_2O_8 + H_2O$ vergl. S. 93 u. 94.				
27. Glukotropäolin ²⁾ $C_{14}H_{18}KNS_2O_6$	<i>Tropaeolum majus</i>	—	Benzylsenföf $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NCS$ Benzylcyanid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$	—
28. Rutin $C_{27}H_{32}O_{14}$	Gartenraute (<i>Ruta graveolens</i>) u. Blütenknospen von <i>Capparis spinosa</i>	Unter Aufnahme von 3 H_2O : 2 Rhamnose $2 C_6H_{12}O_5 + H_2O$ (vergl. S. 129)		Kochen mit verd. Schwefelsäure.
29. Skimmin $C_{15}H_6O_8$	<i>Skimmia japonica</i> Thunb.	1 Glukose	Skimmetin $C_9H_6O_8$	Heisse verd. Mineralsäuren.
30. Hesperidin $C_{28}H_{36}O_{17}$	Fruchtfleisch verschiedener Citrus-Arten	Unter Aufnahme von 3 H_2O : 2 Glukose Rhamnose $C_6H_{12}O_5$ (vergl. S. 129) 2 Hesperetin $2 C_{12}H_{14}O_7$		Kochen mit verd. Schwefelsäure.
31. Aeskulin $C_{14}H_{12}O_8$	Rinde von <i>Aesculus hippocastanum</i>	1 Glukose	Aeskuletin $C_9H_6O_4$	Kochen mit verd. Mineralsäuren u. durch Emulsin.
32. Xanthorhamnin $C_{24}H_{42}O_{17} (?)$	Gelbbeeren u. Theile verschiedener <i>Rhamnus</i> -Arten	Rhamninose $C_{18}H_{30}O_{11}$ diese weiter in:	Rhamnetin $C_{16}H_{12}O_7$ 2 Glukose $2 C_6H_{12}O_6$ 1 Galaktose $C_6H_{12}O_6$	Ferment Rhamninase. Die Rhamninose weiter durch Säuren.
33. Frangulin $C_{21}H_{20}O_9$ gelber Farbstoff	Verschiedene Theile von <i>Rhamnus Frangula</i> L. etc.	Rhamnose $C_6H_{12}O_5 + H_2C$ (vergl. S. 129)	Emodin $C_{15}H_{10}O_5$	Kochen mit verd. Mineralsäuren.
34. Lokaïn $C_{42}H_{48}O_{27}$ grüner Farbstoff „Lokao“	Rinde von <i>Rhamnus utilis</i> , <i>Rh. chlorophora</i>	Lokaose $C_6H_{12}O_6$	Lokansäure $C_{26}H_{26}O_{21}$	Verd. Schwefelsäure.

¹⁾ Onospin ist ein sekundäres Glukosid, welches mit verdünnten Mineralsäuren Zucker und Ononetin ($C_{20}H_{22}O_6$) liefert.

²⁾ Dasselbe ist bis jetzt noch nicht für sich gewonnen, sondern nur in Lösung.

Glukosid	Vorkommen	Spaltungserzeugnisse:		Spaltung durch:	
		Zucker $C_6H_{12}O_6$	Sonstige Verbindungen		
35. Viola- quercitrin $C_{27}H_{36}O_{16}$	Viola tricolor, arvensis etc.	2 Zuckerarten $2 C_6H_{12}O_6$	Violaquercetin $C_{15}H_{18}O_7$	Verd. Säuren.	
36. Datiscin $C_{21}H_{24}O_{11}$ gelber Farbstoff	Kraut und Wurzel von Datisca cana- bina	Rhamnose $C_6H_{12}O_5 +$ H_2O (vergl. S. 129)	Datiscetin $C_{15}H_{12}O_6$	Wärme, verd. Säuren u. kochende Alkalien.	
37. Daphnin $C_{15}H_{16}O_8$	Daphne Mezereum u. alpina L.	1 Glukose	Daphnetin $C_9H_8O_4$	Kochen mit verd. Säuren.	
38. Myrtiko- lorin $C_{27}H_{28}O_{16}$ Farbstoff	Eucalyptus macrorhyncha	2 Galaktose (?) $2 C_6H_{12}O_6$	Quercetin $C_{15}H_{18}O_7$	desgl.	
39. Apiin $C_{27}H_{32}O_{16}$	Apium petroseli- num, graveolens etc.	2 Glukose	Apigenin $C_{15}H_{10}O_5$	desgl.	
40. Gaultherin $C_{14}H_{18}O_8$	Gaultheria procum- bens, Betula lenta, Spiraea- u. Polygala-Arten	Glukose	Salicylsäuremethylester $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COO CH}_3 \end{matrix}$	Erwärmen mit verd. Mineralsäuren.	
41. Arbutin $C_{12}H_{16}O_7$	Blätter von Arctostaphylos Uva Ursi	desgl.	Hydrochinon $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$	Emulsin u. verd. Säuren.	
42. Heidelbeer- farbstoff A u. B $C_{20}H_{24}O_{12}$	Vaccinium Myrtillus L.	desgl. (?)	Muttersubstanz B giebt Farbstoff A $C_{14}H_{14}O_7$	Verd. Salz- oder Schwefelsäuren.	
43. Sapatin $C_{20}H_{22}O_{20}$	Kerne von Achras sapota	2 Glukose	Sapotiretin $C_{17}H_{22}O_{10}$	Kochen mit verd. Schwefelsäure.	
44. Fraxin $C_{16}H_{18}O_{10}$	Rinde von Fraxinus excelsior, Aesculus- u. Pavia-Arten.	1 Glukose	Fraxetin $C_{10}H_8O_5$	desgl.	
45. Phillyrin $C_{20}H_{22}O_{11}$	Blätter von Phillyrea-Arten	$C_6H_{12}O_6$	Phillygenin $C_{20}H_{22}O_6$	Kochen mit verd. Mineralsäuren.	
46. Syringin $C_{17}H_{24}O_8$	Syringa vulgaris u. Ligustrum vulgare	$C_6H_{12}O_6$	Syringenin $C_{11}H_{14}O_4$	desgl.	
47. Menyanthin $C_{23}H_{30}O_{14}$ (?) Bitterstoff	Kraut von Meny- anthes trifoliata	Zuckerart (?)	Menyanthol $x (C_7H_{11}O_2)$ (?)	Destillation mit verd. Schwefelsäure im CO_2 -Strome.	
48. Gento- pikrin $C_{20}H_{20}O_{12}$ Bitterstoff	Wurzel von Gentiana lutea	$C_6H_{12}O_6$	Gentiogenin $C_{14}H_{18}O_5$	Wasser H_2O	Kochen mit verd. Säuren.

Glukosid	Vorkommen	Spaltungserzeugnisse:			Spaltung durch:
		Zucker $C_6H_{12}O_6$	Sonstige Verbindungen:		
49. Periplocin $C_{20}H_{40}O_{12}$	Rinde von <i>Periploca graeca</i>	Glukose	Periplogenin $C_{24}H_{34}O_5$	Wasser H_2O	Kochen mit verd. Säuren.
50. Convolvulin $C_{24}H_{40}O_{27}$ Harzglukosid	Knollen von <i>Ipomoea Purga</i> Hayne	Convolvulin- säure $C_{45}H_{80}O_{25}$ $+ 5 H_2O$ $= 8 C_6H_{12}O_6$	Purginsäure $C_{20}H_{32}O_{12}$	Methyläthyl- essigsäure $C_5H_{10}O_2$	Barytwasser. Convolvulinsäure mit verd. Mineral- säuren
51. Jalappin $C_{24}H_{36}O_{12}$	Knollen der Convolvulaceae	$3 C_6H_{12}O_6$	Jalappinolsäure $C_{16}H_{26}O_6$		Kochen mit verd. Säuren.
52. Tampicin $C_{24}H_{34}O_{14}$ Harzglukosid	Wurzel von <i>Ipomoea stimulans</i> Haub.	$3 C_6H_{12}O_6$	Tampicolsäure $C_{16}H_{26}O_5$		desgl.
53. Solanin $C_{60}H_{72}NO_{30}$ vergl. S. 93.					
54. Dulcamarin $C_{22}H_{34}O_{10}$	Stengel von <i>Solanum Dulcamara</i>	$C_6H_{12}O_6$	Dulcamaretin $C_{16}H_{26}O_3$		Verd. Säuren.
55. Digitalin ¹⁾ $C_{25}H_{38}O_{14}$	Samen von <i>Digitalis</i> <i>purpurea</i> L.	$C_6H_{12}O_6$	Digitalose $C_7H_{14}O_7$	Digitaligenin $C_{22}H_{36}O_3$	Verd. alkoholische Salzsäure.
56. Digitoxin $C_{24}H_{34}O_{11}$	Blätter von <i>Digi- talis purpurea</i> L.	Digitoxose $2 C_6H_{12}O_4$	Digitoxigenin $C_{22}H_{32}O_4$		desgl.
57. Chinovin ²⁾ (Chinovabitter) $C_{26}H_{32}O_{11}$ (?)	Chinarinden	Chinovose $C_6H_{12}O_5$	Chinovasäure $C_{22}H_{34}O_6$ (?)		Einleiten von Salz- säuregas in die alkohol. Lösung.
58. Danaïn $C_{11}H_{20}O_5$ Farbstoff	Wurzel von <i>Danaïd fragans</i>	$C_6H_{12}O_6$	Danaïdin $C_{22}H_{30}O_6$		Verd. Säuren.
59. Kaïnecin $C_{20}H_{34}O_{18}$	Kaïnecawurzel von <i>Chiococca anguifuga</i>	$3 C_6H_{12}O_6$	Kaïnecetin $C_{22}H_{34}O_3$		Kochen der alkohol. Lösung mit Salz- säure.
60. Cephalantin $C_{22}H_{34}O_6$	Rinde von <i>Cepha- lantus occidentalis</i>	$C_6H_{12}O_6$	Cephalanteïn $C_{16}H_{26}O_3$		3%ige alkoholische Schwefelsäure während 4 Stdn. im geschlossenen Rohr bei 120°.

¹⁾ Der Samen von *Digitalis* enthält noch ein zweites Glukosid, das Digitonin, dessen Zusammen-
setzung noch nicht sicher ermittelt ist; es liefert bei der Spaltung: Glukose, Galaktose und Digitogenin.

²⁾ Ausser diesem α -Chinovin kommt ein β -Chinovin vor, welches dieselben Spaltungsstoffe liefert
und sich von dem α -Chinovin durch seine Unlöslichkeit in absol. Aether und Essigäther unterscheidet.

Glukosid	Vorkommen	Spaltungserzeugnisse:		Spaltung durch:	
		Zucker	Sonstige Verbindungen		
61. Ruberythrin- säure $C_{21}H_{38}O_{14}$	Krappwurzel von <i>Rubia tinctorum</i> L.	2 $C_6H_{12}O_6$	Alizarin $C_{14}H_8O_4$	Ferment „Erythro- zym“ in der Krapp- wurzel, durch Kochen mit verd. Säuren sowie Alkalien.	
62. Rubiadin- glukosid $C_{21}H_{30}O_9$	desgl.	$C_6H_{12}O_6$	Rubiadin $C_{15}H_{10}O_4$	Heisse verd. Säuren.	
63. Bryonin $C_{24}H_{50}O_9$ (?)	Wurzel von <i>Bryonia</i> <i>alba</i> u. <i>dioica</i>	Glukose	Bryogenin $C_{14}H_{20}O_2$	Ameisen-, Essig-, Butter- säure etc.	Kochen mit verd. Säuren.
64. Colocythin $C_{50}H_{82}O_{29}$ Bitterstoff	Frucht von <i>Citrullus</i> <i>Colocynthis</i>	desgl.	Colocythin $C_{44}H_{72}O_{13}$ (?)	Essigsäure etc.	desgl.
65. Absynthiin $C_{30}H_{40}O_8$	Blätter von <i>Arte- misia absynthium</i>	desgl.	Harzartiger Körper $C_{21}H_{28}O_6$	Flüchtiger Körper	Verd. Schwefel- säure.
66. Cichorium- Glukosid $C_{22}H_{34}O_{10}$	Blüthen von <i>Cichorium</i> <i>Intybus</i> L.	2 $C_6H_{12}O_6$	Cichoriogenin $C_{20}H_{34}O_6$		Kochen mit verd. Säuren.

Zu den Glukosiden werden auch viele Gerbsäuren gerechnet und sind als solche bereits erkannt: die Gerbsäure aus *Rubus villosus*, China- und Chinovagerbsäure sowie die Kaffeegerbsäure (vergl. weiter unten unter „Gerbsäuren“).

Diejenigen Glukoside, welche als Zuckerart Rhamnose (Methylpentose S. 129) abspalten, liefern bei der Destillation mit Salz- oder Schwefelsäure auch grössere Mengen Methylfurfurol.

3. d-Galaktose (Raumformel vergl. S. 126). Von den 3 möglichen Galaktosen (als Aldehyde des Dulcits), der (d-+l-) Galaktose, l-Galaktose und d-Galaktose hat nur die letztere, die d-Galaktose, für die Nahrungsmittelchemie Bedeutung; sie bildet sich neben d-Glukose bei der Hydrolyse der Laktose, des in den gelben Lupinen vorkommenden, schön krystallisirenden Galaktits $C_9H_{18}O_7$ und verschiedener Gummiarten, Galaktane genannt, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure liefern. Die d-Galaktose krystallisirt oft erst nach langem Stehen bald in sechseckigen Säulen bald in Nadeln; durch Erhitzen mit Kalilauge wird sie in d-Tagatose und ψ -Tagatose umgewandelt; mit Methylalkohol und Salzsäuregas giebt sie ein α - und β -Methyl-d-Galaktosid von 111 bzw. 173–175° Schmelzpunkt, von denen das letztere durch Emulsin gespalten wird. Die Abhängigkeit der spec. Drehung von dem Procentgehalt ($p = 5$ bis 35%) und der Temperatur ($t = 10$ bis 30°) wird nach Meissl durch folgende Formel ausgedrückt:

$$[\alpha(D)] = 83,883 + 0,0785 p - 0,209 t.$$

Die Multirotation kann in derselben Weise wie bei d-Glukose aufgehoben werden. Ueber die sonstigen Eigenschaften vergl. S. 132.

4. d-Fruktose, Fruchtzucker bzw. Linksfruchtzucker, früher *Lävulose* genannt, Raumformel vergl. S. 120. Die d-Fruktose begleitet die d-Glukose in vielen Pflanzen, besonders in den süßen Früchten und im Honig. Der aus letzterem beim Stehen sich ausscheidende feste Antheil besteht vorwiegend aus d-Glukose, der flüssige syrupöse Antheil vorwiegend aus d-Fruktose. Zur Darstellung der letzteren kann man das Inulin benutzen, welches durch 15—24-stündiges Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade in verschlossener Flasche eine gelbliche Lösung liefert, aus welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol die d-Fruktose rein gewonnen werden kann. Sie entsteht ferner, wie schon oben S. 133 gesagt ist, neben d-Glukose bei der Inversion des Rohrzuckers, weshalb das Gemisch dieser beiden Zuckerarten auch „Invertzucker“ genannt wird.

Um aus Invertzucker d-Fruktose zu erhalten, stellt man zunächst die Kalkverbindungen dar, von denen die der d-Fruktose zum Unterschiede von dem Kalkglukosat in der Kälte in Wasser schwer löslich ist. Nach Dubrunfaut werden 10 g Invertzucker in 100 ccm Eiswasser gelöst und 6 g höchst fein gepulvertes Kalkhydrat eingebracht; es findet anfangs eine vollständige Lösung statt, worauf die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Durch Abpressen und öfteres Auswaschen mit eiskaltem Wasser erhält man reines Kalkfruktosat, aus der die d-Fruktose nach dem Abscheiden des Kalkes durch Kohlensäure in Form eines Syrups erhalten wird. Dieser liefert, eingedunstet und nach dem Behandeln mit absolutem Alkohol, einen Krystallbrei von reiner d-Fruktose.

In den grünen Roggenpflanzen kommt ein Kohlenhydrat, die Sekalose vor, welches, in ähnlicher Weise wie Inulin behandelt, in d-Fruktose übergeht.

Letztere entsteht endlich, wie schon erwähnt, neben d-Mannose bei der Oxydation des Mannits, sowie aus d-Glukosazon, das sowohl aus d-Glukose als auch aus d-Mannose dargestellt werden kann. Diese Bildungsweise zeigt, dass die d-Fruktose in einer genetischen Verbindung mit der d-Glukose und d-Mannose steht.

Die d-Fruktose krystallisirt sehr schwer; in ganz reinem Zustande bildet sie kugelig angeordnete, bis 10 mm lange Nadeln, die bei 95° schmelzen. Ueber 100° erhitzt verliert dieselbe Wasser; es bilden sich Kondensationserzeugnisse, die stärker drehen als die natürliche d-Fruktose. Sie ist sehr hygroskopisch, schmeckt eben so süß wie Rohrzucker; in kaltem absol. Alkohol ist sie fast unlöslich; wenn sie durch Kochen damit in Lösung gebracht wird, scheidet sie sich jedoch erst nach längerem Stehen wieder aus.

Das spezifische Drehungsvermögen wird ausserordentlich verschieden angegeben¹⁾; nach den meisten Beobachtungen schwankt für eine 10%-ige Lösung und 20° Temperatur der Werth von $[\alpha_D]$ zwischen $-90,2$ bis -93° .

Mit Hefe vergährt sie anfangs langsamer als die d-Glukose, so dass natürlich vergohrene Süssweine, wenn die Gährung nicht zu lange angedauert hat, sondern durch Alkohol-Zusatz, wie man sagt, stumm gemacht ist, eine grössere Menge d-Fruktose enthalten und in Folge dessen eine verhältnissmässig stärkere Linksdrehung zeigen, als der ursprüngliche Most.

Durch Reduktion geht die d-Fruktose in d-Mannit und d-Sorbit über, durch Oxydation mit Quecksilberoxyd wird sie in d-Erythronsäure $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$ und Glykolsäure (Oxyessigsäure) $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COOH}$ gespalten. Alkalien wandeln sie

¹⁾ H. Landolt: Das optische Drehungsvermögen. Braunschweig 1898, 2. Aufl., 523.

zum Theil in d-Glukose und d-Mannose um. Ueber die sonstigen Eigenschaften vergl. S. 132.

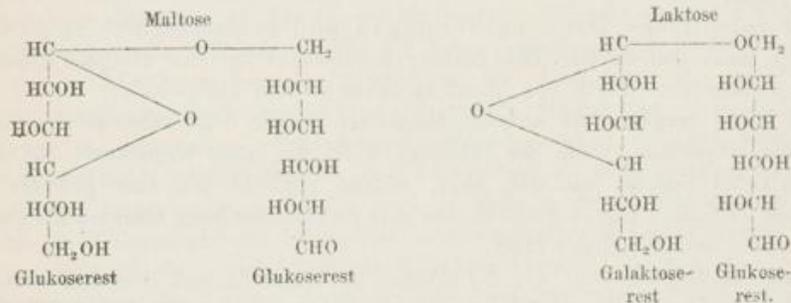
Die (d-+l-) Fruktose oder α -Akrose wurde von E. Fischer unter den Kondensationserzeugnissen der Glycerose gefunden; hieraus lässt sich durch Hefegährung die l-Fruktose gewinnen, wie denn die (d-+l-) Fruktose der Ausgangskörper für den Aufbau nicht nur der d-Fruktose und d-Glukose, sondern auch der d-Mannose, des d-Mannits und des d-Sorbitis geworden ist.

Die d-Fruktose hat eine kennzeichnende qualitative Reaktion: Sie giebt mit salzsaurem Resorcin (0,5 g Resorcin in 30 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gew. + 30 ccm Wasser) eine Rothfärbung; hierdurch kann d-Fruktose neben anderen Zuckerarten erkannt werden.

5. Die Sorbinose oder Sorbose $C_6H_{12}O_6$ als zweite natürlich vorkommende Keto-hexose findet sich im Saft der Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) und kann daraus gewonnen werden, indem man den Saft $\frac{1}{2}$ —1 Jahr an der Luft stehen lässt, alsdann von der Pilzvegetation durch Filtriren befreit und die abgeschiedene Sorbose durch öfteres Umkrystallisiren reinigt; sie bildet rhombische Krystalle, die sich in $\frac{1}{2}$ Thln. Wasser lösen, und in 10%iger Lösung das Drehungsvermögen $[\alpha_D] = -43,4^\circ$ besitzen. Mit Salz- und Schwefelsäure liefert sie Lävulinsäure (S. 132), mit Salpetersäure oder sonstigen Oxydationsmitteln Trioxylglutarsäure $COOH(CHOH)_3COOH$. Der Methylsorbit schmilzt bei $120-122^\circ$; vergl. weiter S. 132.

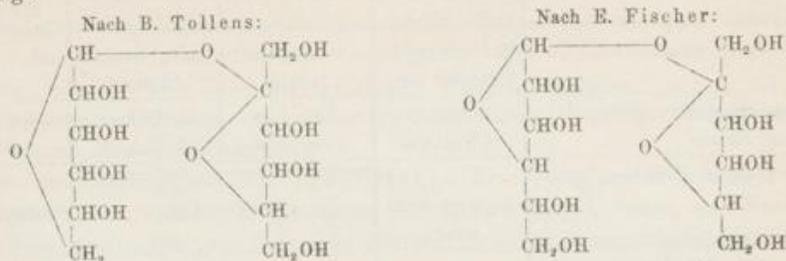
II. Die Disaccharide oder Saccharobiosen $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die hierher gehörigen Zuckerarten bestehen aus je 2 Molekülen der Monohexosen und können daher auch Dihexosen¹⁾ genannt werden. Sie sind als aetherartige Anhydride der Hexosen aufzufassen, indem die Bindung entweder durch die Alkohol- oder die Aldehydo- oder Ketogruppe vermittelt wird. Zu dieser Gruppe gehören folgende 5 Zuckerarten: Saccharose, Laktose, Maltose, Mykose (oder Trehalose) und Melibiose. Laktose und Maltose enthalten noch die Aldosegruppe $CHOH \cdot CHO$, weil sie beim Kochen Fehling'sche Lösung reduciren, mit Phenylhydrazin Osazone und bei der Oxydation mit Bromwasser 1-basische Säuren $C_{12}H_{22}O_{12}$ Laktosäure und Maltobionsäure bilden. In der Saccharose dagegen, welche diese Eigenschaften nicht besitzt, scheinen die reducirenden Gruppen der d-Glukose und d-Fruktose beiderseits gebunden zu sein. Man schreibt daher der Maltose und Laktose folgende Konstitutionsformeln zu:



¹⁾ Sie werden auch einfach „Biosen“ genannt, was aber nicht zweckmässig erscheint; denn darnach müsste man die Trisaccharide auch mit „Triosen“ bezeichnen, was aber aus dem Grunde nicht zweckmässig ist, weil unter Triosen Zucker mit 3 Atomen Kohlenstoff verstanden werden.

Dem verschiedenen Verhalten der Saccharose tragen folgende Formeln Rechnung:

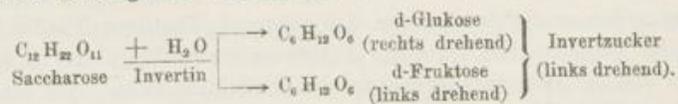


Mit den Konstitutionsformeln für Maltose und Laktose stimmt auch ihr Verhalten gegen Hefenauszug (Glukase-Enzym) und Emulsin oder Synaptase überein. Die Maltose wird von Hefenauszug leicht gespalten und ist als α -Glukoseglukosid aufzufassen, während Laktose nur durch Emulsin in ihre Bestandtheile zerlegbar, daher als β -Glukosegalaktosid zu deuten ist; beide Disaccharide verhalten sich daher wie α -Methylglukosid und β -Methylgalaktosid (vergl. S. 52).

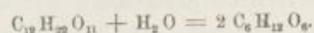
Die Saccharose wird, bevor sie vergährbar ist, durch das in der Hefe vorhandene Enzym, das Invertin oder die Invertase gespalten; ähnlich wirkt das Ptyalin des Speichels und die Pankreas-(Bauchspeichel-)Diastase.

Früher hielt man Maltose und Laktose für direkt vergährbar; E. Fischer hat aber nachgewiesen, dass wie die Saccharose erst durch Hefeninvertase, so die Maltose durch Hefenglukase (oder Maltase) und Laktose durch die Milchhefenlaktase in Monosaccharide oder Monohexosen gespalten werden und letztere erst der Gärung, d. h. der Zerlegung in Alkohol und Kohlensäure unterliegen.

Bei der Spaltung überträgt das Enzym 1 Mol. Wasser (H_2O) auf das Disaccharid und bewirkt die Bildung von 2 Hexosen:



Dieselbe hydrolytische Spaltung (oder Hydrolyse) kann durch Erwärmen mit verdünnten Säuren (einigen anorganischen Salzen, Glycerin) bewirkt werden; auch hier verläuft der Vorgang nach der Gleichung:



Die Schnelligkeit der Reaktion steht nach Ostwald in genauer Beziehung zu der Affinitätsgrösse der Säuren.

Bei zu langem oder zu starkem Erhitzen findet eine Rückbildung statt, indem die Hexosen, besonders Fruktosen eine rückläufige Kondensation zu dextrinähnlichen Stoffen erleiden.

Eine künstliche Darstellung der Disaccharide ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit gelungen; denn die durch Behandeln der Monohexosen mit Alkalien entstehenden Kondensationserzeugnisse sind von den natürlich vorkommenden Disacchariden verschieden.

Die allgemeinen Eigenschaften der genannten 4 Disaccharide erhellen aus folgender Uebersicht.

Eigenschaften	Saccharose	Laktose	Maltose	Mykose (Trehalose)
1. Spaltbar durch die Enzyme . . .	Hefen-Invertin, Ptyalin etc.	Milchhefen- Laktase	Hefen-Glukase (Maltase)	—
2. Spaltungserzeugnisse durch En- zyme oder Säuren	d-Glukose d-Fruktose	d-Glukose d-Galaktose	d-Glukose d-Glukose	d-Glukose d-Glukose
3. Verhalten gegen Fehling'sche Lösung	reducirt nicht direkt	reduciren direkt		reducirt nicht direkt
4. Desgl. gegen polarisirtes Licht [α (D)] bei 20°, wasserhaltig . .	+ 66,5°	+ 52,53° ¹⁾	+ 138,3°	+ 197,3°
5. Desgl. gegen Phenylhydrazin: Bil- dung von Osazon, Schmelzpunkt .	kein Osazon	200°	190—191° (206°)	kein Osazon
6. Desgl. bei der Oxydation mit Sal- petersäure	d-Zuckersäure, i-Wein- u. Oxalsäure	d-Zuckersäure u. Schleimsäure	d-Zuckersäure	Oxalsäure
7. Desgl. mit Essigsäureanhydrid, Oktoacetester C ₁₂ H ₁₄ O ₈ (OCOCH ₃) ₈ , Schmelzpunkt	67°	95—100°	156°	97—98°
8. Molekulare Verbrennungswärme, wasserfrei	1352,7 Kal.	1351,4 Kal.	(krystall.) 1339,8 Kal.	1349,9 Kal.

1. Die Saccharose, Saccharobiose oder der Rohrzucker C₁₂H₂₂O₁₁. Die Saccharose findet sich im Saft vieler Pflanzen und ist vielleicht neben Stärke der erste Umwandlungsstoff, der sich durch die Thätigkeit des Chlorophylls aus dem Wasser und der aufgenommenen Kohlensäure in den chlorophyllhaltigen Theilen der Pflanze bildet. Dieselbe begleitet fast stets die d-Glukose und d-Fruktose in den Pflanzen; während aber letztere sich vorwiegend in den Früchten finden, ist die Saccharose meist im Stamme der Pflanzen enthalten. Letztere wird in den Pflanzen durch Säuren in Invertzucker übergeführt; dass aber neutrale oder schwach saure Pflanzensäfte die löslichen Kohlenhydrate vorwiegend in Form von Saccharose, stark saure Säfte dagegen in Folge der stärkeren Einwirkung der Säuren in Form von Invertzucker enthalten sollen, trifft wenigstens für die Früchte nicht zu (vergl. diesen Abschnitt).

Es wurde an Saccharose gefunden in der Blattkrose der Zuckerrübe 2 g, in 1 kg Rebenblätter 16 g; Mais enthält 7—9%, Zuckerhirse 15%, Zuckerrohr 20%, Ananas 11%, Erdbeeren 6,3%, Aprikosen 6%, Bananen 5%, Zuckerrüben bis gegen 16%. Ferner findet sich Saccharose oft in bedeutenden Mengen in dem Saft der Birken, des Ahorns, verschiedener Palmen, in Feigen, Kirschen, Kaktus, Kleeblüthe etc. Selbstverständlich wird dieselbe vielfach begleitet von verschiedenen Glukosen.

Die aus den Blüthen von den Bienen gesammelte Saccharose wird durch die von den Insekten abgesonderte Ameisensäure oder durch vorhandene Fermente in Invertzucker übergeführt.

¹⁾ Drehung nach 24-stündigem Stehen der Laktose-Lösungen; frisch bereitete Lösungen drehen $\frac{1}{2}$ -mal stärker.

Die Handels-Saccharose, der Rohrzucker, wird entweder aus Zuckerrüben oder dem Zuckerrohr gewonnen (vergl. die Abschnitte „Zuckerrüben“ und „Zucker“).

Die Saccharose krystallisiert in monoklinen Prismen, deren spec. Gewicht 1,580 beträgt; dieselbe ist leicht löslich in Wasser; 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 195 Thle., bei 50° 250 Thle., bei 100° 470 Thle. Saccharose.

In absolutem Alkohol ist Saccharose fast unlöslich, mit der Verdünnung durch Wasser nimmt ihre Löslichkeit zu.

Für die Abhängigkeit der spezifischen Drehung der Saccharose von dem Procentgehalt der wässerigen Lösungen an Zucker (= p), bzw. an Wasser (= q) und von der Konzentration (Zucker in 100 ccm = c) sind verschiedene Gleichungen¹⁾ aufgestellt, unter anderen:

1. Von B. Tollens für spezifisches Gewicht der Lösungen bei 17,5°, bezogen auf Wasser von 17,5°, und für Drehung bei 20°:

$$\begin{aligned} \text{a) } p &= 4-18, [\alpha(D)] = 66,727 - 0,015534 p - 0,000052396 p^2 \\ \text{b) } q &= 18-69, \quad \quad \quad = 66,303 - 0,015016 p - 0,0003981 p^2 \end{aligned}$$

2. Von Nasini und Villavecchia:

$$\begin{aligned} \text{a) } p &= 3-65, [\alpha(D)] = 66,438 + 0,010312 p - 0,00035449 p^2 \\ \text{b) } q &= 35-97, \quad \quad \quad = 63,924 + 0,060586 q - 0,00035449 q^2 \end{aligned}$$

3. Von Landolt:

$$\text{für } c = 4,5-27,7, [\alpha(D)] = 66,67 - 0,0095 c \text{ (wahre ccm).}$$

Zur Berechnung der spezifischen Drehung für eine von 20° abweichende Temperatur kann zwischen 12 und 25° die Formel:

$$[\alpha(D)] = [\alpha(D)] - 0,0144 (t - 20)$$

angewendet werden.

Bei einem geringeren Zuckergehalt als $p = 4$ scheint die spec. Drehung eine stetige schwache Abnahme zu erfahren.

Auch das Lösungsmittel zeigt einen Einfluss; unter sonst gleichen Verhältnissen (10 Thle. Zucker + 90 Thle. Wasser oder statt letzteren 23 Thle. Wasser + 67 Thle. Aethylalkohol oder Aceton oder Methylalkohol) ist $[\alpha(D)]$ für Wasser = 66,67°, für Alkohol = 66,83°, für Aceton = 67,40°, für Methylalkohol = 68,63°.

Erheblich wird die Drehung beeinflusst und zwar vermindert durch die Gegenwart der Salze von Alkalien und Erdalkalien; Bleiessig zeigt keinen Einfluss, Ammoniak in grösseren Mengen erhöht dagegen die Polarisation merklich.

Vorsichtig erhitzt, schmilzt Saccharose bei 160° und erstarrt darauf zu einem durchsichtigen amorphen Glase, dem sog. Gerstenzucker, welcher allmählich, besonders in feuchten Räumen von aussen nach innen wieder in den undurchsichtigen, krystallinischen Zustand übergeht. Bei höherer Temperatur bräunt sich die Masse unter Bildung von Karamel.

Mit oxydirenden Körpern behandelt, erleidet die Saccharose entweder theilweise oder vollständige Zersetzung, die sich mitunter durch Explosion oder Entzündung äussert. Ein Gemisch von chloresurem Kalium mit Saccharose explodiert beim Reiben, verpufft dagegen auf Zusatz von konc. Schwefelsäure. Salpetersäure von mässiger Concentration wirkt erst invertirend, dann oxydirend, indem gelbe Dämpfe

¹⁾ Vergl. H. Landolt: Das optische Drehungsvermögen. Braunschweig 1898, 2. Aufl., 529.

von Stickstoffoxyd neben Kohlensäure, Blausäure etc. entweichen, während Zuckersäure und Oxalsäure in wechselnden Mengen zurückbleiben.

Rauchende Salpetersäure mit Schwefelsäure bildet explosibles Saccharosenitrat.

Uebermangansäure und Chromsäure zersetzen die Saccharose zu Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure. Die Halogene bilden mit Saccharose Verbindungen, aus welchen nach dem Behandeln mit Silberoxyd oder Bleioxyd Glykonsäure entsteht.

Mit Basen bildet die Saccharose Saccharate z. B. mit Kalk die Verbindungen: $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO + 2 H_2O$, fällbar durch Alkohol, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2 CaO$, welche Verbindung beim Abkühlen krystallisirt, und weiter $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3 CaO$, welche Verbindung in Wasser schwer löslich ist.

Aehnliche Saccharate bilden Strontian, Baryt und Bleioxyd.

Mit einer alkoholischen Lösung von α -Naphthol, Diphenylamin, Thymol, Phloroglucin oder Resorcin gemengt, giebt Saccharose auf Zusatz von konc. Schwefelsäure oder Salzsäure rothe, violettrothe oder blaue Farbenercheinungen.

Ueber die sonstigen Eigenschaften der Saccharose vergl. vorstehend S. 146.

Zur quantitativen Bestimmung der Saccharose (vergl. Bd. III) sind vorwiegend zwei Verfahren in Gebrauch:

1. Das gewichtsanalytische oder titrimetrische Verfahren durch Reduktion von Metallsalzlösungen nach Ueberführung der Saccharose in Invertzucker.
2. Das saccharimetrische Verfahren durch Polarisation.

2. Die Laktose, Laktobiose oder der Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Die Laktose kommt in der Milch der Säugethiere vor, ferner in der Amniosflüssigkeit der Kühe und in einigen pathologischen Sekreten. Technisch wird sie aus den bei der Käsebereitung abfallenden Molken (vergl. diese) gewonnen, indem man letztere eindampft und den sich ausscheidenden Milchzucker durch Umkrystallisiren reinigt.

Die Laktose krystallisirt in rhombischen Prismen, die bei 140° Wasser verlieren und bei 205° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist unlöslich in Alkohol, löslich in 6 Thln. kalten und 2,5 Thln. heissen Wassers und schmeckt nur schwach süß. Wie sie gleich den Hexosen alkalische Kupferlösung beim Kochen reducirt, so reducirt sie ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Durch Milchsäurebakterien geht sie leicht in Milchsäure über (S. 127).

Die Laktose zeigt im Verhalten gegen polarisirtes Licht 3 verschiedene Modifikationen; für die α -Form (im Anfange der Bereitung der Lösung) ist $[\alpha]_D = +84^\circ$, β -Form (stabile Form nach 24 Stunden oder nach Erwärmung) $= +52,53^\circ$; γ -Form (Auflösen von entwässerter Laktose) $= +34,4^\circ$. Hat man die Ablenkung einer Laktoselösung bei irgend einer Temperatur beobachtet, so kann man dieselbe nach Landolt nach der Gleichung: $\alpha_{20} = \alpha_t + \frac{1020-t}{1000}$ auf 20° zurückführen. Alkalien vermindern das Drehungsvermögen der Laktose.

Wegen der Multirotation benutzt man zur quantitativen Bestimmung an Stelle der Polarisation zweckmässiger die Reduktion Fehling'scher Lösung (vergl. Bd. III., ferner über die sonstigen Eigenschaften, Konstitution etc. S. 144 und 146).

3. Die Maltose, Maltobiose oder der Malzzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Die Maltose entsteht neben dextrinartigen Körpern durch Einwirkung verschiedener

Fermente, wie vorzugsweise der Diastase, des Ptyalins und des Pankreasfermentes sowie durch Einwirkung von verd. Schwefelsäure auf Stärke. Durch Diastase wird die Maltose nicht weiter verändert, durch Kochen mit verd. Säuren dagegen wird sie unter Wasseraufnahme in 2 d-Glukose gespalten.

Zur Darstellung der Maltose werden nach Soxhlet 2 kg Kartoffelstärke mit 9 l Wasser kalt gemischt und darauf im Wasserbade verkleistert.

Nach dem Abkühlen auf 60—65° rührt man einen bei 10° dargestellten Aufguss von 120 bis 140 g lufttrockenen Malzes ein und erhält die gesammte Flüssigkeit eine Stunde auf einer Temperatur von 60—65°. Sobald eine herausgenommene Probe keine Jodreaktion mehr zeigt, wird schnell aufgekocht und nach dem Filtriren zur Syrupdicke eingedampft. Zur Abscheidung der Dextrine nimmt man diesen Syrup mit 90%igem Alkohol auf, filtrirt, verdampft und wiederholt diese Behandlung so oft, bis auf Zusatz von Alkohol zum Syrup keine flockige Ausscheidung mehr stattfindet. In den eingedickten Maltosesyrup trägt man eine kleine Menge reiner fertiger Maltose ein, wodurch die Krystallisation eingeleitet wird, bis nach etwa 3—4 Tagen der Syrup zu einer braunen Krystallmasse erstarrt ist. Durch Auswaschen mit Aethylalkohol, Absaugen der Mutterlauge und Umkrystallisiren aus Alkohol von 80% wird die Maltose rein erhalten.

Die Maltose bildet feine, weisse, harte Nadeln, welche in Wasser, Aethyl- und Methylalkohol leicht löslich sind.

Die Abhängigkeit der Enddrehung von der Konzentration und Temperatur der Maltoselösungen lässt sich nach Meissl durch folgende Formel ausdrücken:

$$[\alpha(D)] = 140,375 - 0,01837 p - 0,095 t.$$

Fehling'sche Lösung wird durch Maltose schwächer reducirt als durch d-Glukose, indem sie nur $\frac{2}{3}$ so viel Kupferoxydul abscheidet als letztere. Durch verdünnte Säuren invertirt, reducirt die Maltose $\frac{5}{8}$ so stark wie die ursprüngliche Lösung.

Essigsäures Kupfer (Barfoed's Reagens) wird durch Maltose nicht reducirt, (Unterschied von d-Glukose, welche reducirend wirkt).

Ueber die Konstitution und sonstige Eigenschaften vergl. S. 144 u. 146.

Die Isomaltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist der Maltose isomer, bildet sich als Zwischenerzeugniss beim Maischvorgang, ferner aus d-Glukose beim Behandeln mit Salzsäure. Ihr Drehungsvermögen $[\alpha(D)]$ ist $= +70^\circ$; ihr Osazon schmilzt bei 150—153°; sie reducirt Fehling'sche Lösung schwächer als Maltose (40%) und vergäht nicht mit Hefe. Durch weitere Einwirkungen von Diastase geht sie in Maltose über.

4. Die Mykose oder Trehalose $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$. Die Trehalose findet sich in der orientalischen Trehala, im Mutterkorn, in verschiedenen Pilzen, beispielsweise in Agaricus muscarius bis zu 10% der Trockensubstanz, in Boletus edulis u. a.

Man erhält dieselbe durch Ausziehen der Pilze mit Alkohol, Behandeln des Auszuges mit Bleiessig und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung.

Ueber die sonstigen Eigenschaften vergl. S. 146.

5. Die Melibiose $C_{12}H_{22}O_{11}$ bildet sich neben d-Fruktose als Zwischenerzeugniss bei der theilweisen Hydrolyse der Raffinose oder Melitose bezw. Melitriose; sie zerfällt bei der weiteren Hydrolyse in d-Glukose und d-Galaktose, schmilzt unvollständig bei 84°; $[\alpha(D)] = +129,4^\circ$.

6. Die Turanose $C_{12}H_{22}O_{11}$ entsteht ebenfalls als Zwischenerzeugniss neben d-Glukose bei der theilweisen Hydrolyse der Melexitose; sie bildet eine weisse amorphe Masse; $[\alpha(D)] = +65^\circ$ bis $+68^\circ$; ihr Osazon schmilzt bei 215—220°. Sie geht durch verd. Säuren nur schwierig in Glukose über.

Die weiteren bis jetzt aufgefundenen Disaccharide, nämlich:

7. Die *Lupinose*¹⁾ $C_{12}H_{22}O_{11}$ in den Samen der Lupine, und
 8. die *Agavose*²⁾ $C_{12}H_{22}O_{11}$ in den Stengel der *Agave americana*
 sind noch wenig untersucht.

III. Die Trisaccharide oder Saccharotriosen $C_{18}H_{32}O_{16}$.

Man kann annehmen, dass die Trisaccharide in ähnlicher Weise wie die Disaccharide aus 2 Hexosen unter Austritt von 1 Mol. H_2O , durch Aneinanderlagerung von 3 Hexosen unter Austritt von $2H_2O$ entstanden sind:



Umgekehrt zerfallen die Trisaccharide bei der Hydrolyse mit verd. Säuren oder Enzymen unter Aufnahme von 2 Mol. H_2O wieder in 3 Mol. Hexosen. Zu dieser Gruppe werden gerechnet: die *Raffinose* (*Raffinotriose*, *Melitose* oder *Melitriose*, *Gossypose*), die *Melezitose* und *Stachyose*.

1. *Raffinose* $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$. Mit dem Namen *Raffinose* fasst man auch heute noch verschiedene Zuckerarten zusammen, welche entweder mit einander gleich sind oder doch wenigstens sich ausserordentlich nahe stehen. Die Namen für diese Zuckerarten sind: *Raffinotriose*, *Gossypose* (*Baumwollsamenzucker*), *Melitose* oder *Melitriose*.

Raffinose findet sich in der *Melasse* und zwar in um so grösseren Mengen, je mehr der *Rohrzucker* durch den *Entzuckerungsvorgang* aus derselben entfernt ist; aus dieser scheidet sie sich nicht selten nach langem Stehen in Form von spiessigen Krystallen aus.

*Ritthausen*³⁾ erhielt aus *Baumwollsamem* durch Ausziehen mit 70%igem Alkohol einen Zucker, welchen derselbe *Melitose* nannte, indess hat *Tollens*⁴⁾ nachgewiesen, dass dieser Zucker mit der aus der *Melasse* gewonnenen *Raffinose* gleich ist.

Auch wurde dieser Zucker in grösserer Menge in der ägyptischen *Manna* von *Eucalyptus*-Arten, in der *Gerste* und im gekeimten *Weizen* nachgewiesen.

Die *Raffinose* bildet dünne Nadeln oder Prismen, welche 15% Wasser enthalten, dieses aber bei langsamem Erhitzen, ohne zu schmelzen, verlieren.

In Wasser ist *Raffinose* leicht, in starkem Alkohol schwer löslich, ihre spec. Drehung in 10%-iger Lösung ist $[\alpha_D] = +104,5^\circ$, also bedeutend höher wie die der *Saccharose*, weshalb dieselbe früher auch *Pluszucker* genannt wurde.

Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt, wohl aber nach dem Behandeln derselben mit verdünnten Säuren, wobei sich *d-Glukose*, *d-Galaktose* und *d-Fruktose* bilden. Bei der theilweisen Hydrolyse entstehen *Melibiose* und *d-Fruktose*.

Mit *Salpetersäure* vorsichtig oxydirt, giebt sie *Schleimsäure* und *Zuckersäure*.

Mit *Schwefelsäure* erhitzt entsteht *Lävulinsäure*.

Phenylhydrazin giebt nach 1—2-stündigem Erhitzen eine Verbindung, welche bei $187-189^\circ$ schmilzt.

Mit *Hefe* vergährt die aus *Baumwollsamem*, *Melasse* und *Gerste* erhaltene *Raffinose* vollständig; sie muss daher durch die *Hefenenzyme* eine Spaltung erfahren. Das Verhalten gegen *Phenylhydrazin* und *Hefe* deutet darauf hin, dass sie noch die *Aldosegruppe* $CHOH \cdot CHO$ enthält.

¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft Berlin 1894, 25, 2213.

²⁾ Ebendort 1895, 26, Referate 189.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1884, [2] 29, 351.

⁴⁾ Annal. d. Chem. 1886, 232, 169. Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1885, 18, 26.

Der Nachweis der Raffinose im Gemisch mit Saccharose gründet sich nach Creydt¹⁾ auf die Polarisation vor und nach der Inversion der zu prüfenden Lösung, indem man die Drehungsdifferenz beobachtet. Die Rechtsdrehung der Saccharose vermindert sich nämlich durch die Inversion von 100° um 132°, wird also in 32° Linksdrehung umgewandelt, während die Drehung der Raffinose von der ursprünglichen (100°) sich nur um 49,3° vermindert.

Ferner gründet Creydt eine Bestimmung auf die Umwandlung der Raffinose in Schleimsäure. Scheibler sucht sie zu bestimmen durch ihre Löslichkeit in Methylalkohol (vergl. Bd. III.).

2. Melezitose $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$. Sie kommt in der Manna von Brianzon, dem Ausschwitzungsstoff auf den jungen Zweigen des Lärchenbaumes (mêlèze = *Pinus larix* L.) vor, ferner neben Saccharose im Turanjbin, einem Ausscheidungsstoff von Alhagi Maurorum, welcher in Persien als Nahrungs- und Abführmittel dient. Sie krystallisirt aus der konc. wässerigen Lösung von Thuranjbin aus und kann daraus durch Alkohol gefällt werden. Sie bildet monokline Krystalle, die das Krystallwasser bei 100° verlieren und so süß wie d-Glukose sind; die wasserfreie Melezitose schmilzt bei 147–148°; spec. Gewicht bei 17,5° = 1,540; molekulare Verbrennungswärme für $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O = 2043,0$ Kal.; $[\alpha_D] = +88,51^\circ$ für die wasserfreie Substanz; 100 Thle. Wasser von 17,4° lösen 28,3 Thle. wasserhaltige Melezitose; in kaltem Alkohol ist sie kaum, in kochendem wenig löslich; sie reducirt nicht direkt Fehling'sche Lösung und vergäht nicht mit Hefe.

Bei der theilweise Hydrolyse zerfällt sie in Glukose und Turanose (vergl. S. 149).

3. Stachyose $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$ oder $C_{36}H_{62}O_{31} + 7H_2O$. Sie kommt in den Wurzelknollen von *Stachys tuberosa* vor und kann aus dem ausgepressten Saft durch Fällen desselben mit Bleiessig, dann mit Merkurinitrat, Filtriren, Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung, Fällen des von Schwefelwasserstoff befreiten Filtrats mit Alkohol gewonnen werden. Die Stachyose bildet trikline Tafeln; ist leicht löslich in Wasser, schmeckt schwach süß. Für die 9%-ige Lösung ist $[\alpha_D] = +148^\circ$; sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht direkt. Beim Erhitzen mit Salpetersäure liefert sie Schleimsäure, mit verd. Schwefelsäure d-Glukose, d-Galaktose und d-Fruktose.

Hierher werden auch noch gerechnet:

4. Die Gentianose $C_{36}H_{62}O_{31}$ (?), die aus dem Saft der Wurzel von *Gentiana lutea* durch Fällen mit Alkohol gewonnen wird; sie bildet Tafelchen von 210° Schmelzpunkt, ist rechtsdrehend, reducirt nicht direkt Fehling'sche Lösung, vergäht aber mit Hefe (vergl. S. 150); beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure liefert sie Glukose und Fruktose.

5. Laktosin $C_{36}H_{62}O_{31} + H_2O$ in der Wurzel der Caryophyllaceen, aus denen es in ähnlicher Weise wie vorstehend die Gentianose aus den Wurzeln von *Gentiana lutea* gewonnen werden kann. Das Laktosin bildet kleine glänzende Tafelchen, ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (350 Thln.), $[\alpha_D] = +211,7^\circ$, reducirt Fehling'sche Lösung nicht direkt, zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Galaktose und einen anderen Zucker.

IV. Die Polysaccharide.

Während die Di- und Trisaccharide unter Abspaltung von Wasser in der Weise entstanden sind, dass sich aus $n C_6H_{12}O_6$ Verbindungen von $n C_6H_{12}O_5 - (H_2O)_{n-1}$

¹⁾ Zeitschr. d. deutschen Ver. f. Rübenzuckerindustrie 1888, 972 u. 1889, 792 u. 742.

gebildet haben, giebt es eine grosse Menge von Stoffen, welche als die wirklichen Anhydride der Hexosen aufzufassen sind, deren Zusammensetzung der empirischen Formel $C_6H_{10}O_5$ entspricht, die aber durchweg ein weit höheres Molekulargewicht, nämlich $n(C_{12}H_{10}O_5)$, besitzen und in ihren Eigenschaften von den Hexosen weit mehr abweichen als die Di- und Trisaccharide. Die Einzelgruppen $C_6H_{10}O_5$ sind wahrscheinlich durch verkettende Sauerstoffatome verbunden, hängen also esterartig aneinander, ähnlich wie bei den Disacchariden (vergl. S. 144 bezw. 145). Zu der Klasse der Polysaccharide gehören aber auch noch Körper, welche sich durch ein Mehr oder Weniger von einem oder mehreren Molekülen H_2O von der allgemeinen Formel $nC_6H_{10}O_5$ unterscheiden, also ausser Körpern z. B. von der Zusammensetzung $C_{36}H_{60}O_{30}$ auch solche von der Formel z. B. $C_{36}H_{58}O_{29}$ oder $C_{36}H_{64}O_{32}$ umfassen.

Die Polysaccharide sind meist amorph, in Wasser bald leicht, bald schwer löslich, oder in kaltem Wasser wie Alkohol gar nicht löslich oder in heissem Wasser nur aufquellend (z. B. Stärke). Durch poröse Membran diffundiren sie meist sehr schwer oder verhalten sich wie Kolloide, die gar nicht diffundiren.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung von ungeformten Enzymen werden sie hydrolysiert, d. h. sie nehmen mehr und mehr Wasser (oder $H + OH$) auf und geben schliesslich in Monohexosen über, die mit Hefe vergähren und Fehling'sche Lösung reduciren. Ihre alkoholische Natur äussert sich dadurch, dass sie mit Essigsäure und Salpetersäure Acetyl- bezw. Salpetersäureester bilden.

Es ist denkbar, dass jeder einzelnen Monohexose durch Vereinigung mehrerer Moleküle $C_6H_{10}O_5$ ein bestimmtes Polysaccharid entspricht, welches eine Reihe von Kohlenhydraten liefert, deren Glieder einerseits Hexosen, andererseits hoch verwickelte, in Wasser unlösliche oder schwer lösliche amorphe Kohlenhydrate sind.

Solche Reihen bilden z. B.:

d-Glukose, Maltose (Isomaltose), Dextrine, Amylodextrine, Stärke;
d-Fruktose (Laevulose), Lävulin, Inulin,

wobei in letzterem Falle der der Stärke entsprechende unlösliche Körper fehlt.

Die hierher gehörenden Gummiarten und Pflanzenschleime liefern häufig bei der Hydrolyse mehrere Monohexosen (Glukose und Galaktose), ferner aber auch Pentosen; man muss daher in ihnen ein Gemisch der Anhydride (durch die Silbe „an“ bezeichnet), also ein Gemisch von Glukosanen, Galaktosanen bezw. Galaktanen und Pentosanen annehmen.

Dasselbe gilt von der Zellenmembran (der Cellulose), die bei der Hydrolyse ausser genannten Zuckerarten auch in einigen Fällen noch Mannose liefert. Die Gegenwart dieser Anhydride in den Polysacchariden lässt sich zunächst durch Kochen mit Salz- oder Schwefelsäure nachweisen; hiermit liefern die Pentosane nach S. 130 Furfurol, die Hexosane nach S. 132 Lävulinsäure. Die einzelnen Hexosen lassen sich ausser an der Zuckerart selbst durch Oxydation mit Salpetersäure erkennen, womit die Glukose Zuckersäure, die Mannose Mannozykensäure, die Galaktose Schleimsäure (vergl. S. 132) liefert; die d-Fruktose lässt sich unter Umständen durch die Resorsin-Reaktion (S. 144) nachweisen.

Die vielseitige Gruppe der Polysaccharide lässt sich nach B. Tollens wie folgt eintheilen:

I. Die Stärke und die ihr nahestehenden Polysaccharide, welche durch Hydrolyse d-Glukose bilden.

a) Stärke $n(C_6H_{10}O_5)$. Nach Tollens und Pfeiffer¹⁾ ist die Formel für Stärke $C_{24}H_{40}O_{20}$, nach Brown und Morris²⁾ kommt derselben die Formel $C_{180}H_{300}O_{150}$ zu.

Die Stärke ist ausserordentlich verbreitet in der Pflanzenwelt und findet sich als das erste deutlich sichtbare Assimilationserzeugniss des Chlorophylls in den Blättern (S. 117), als Reservestoff in den Samen, Wurzeln, Knollen etc. und ferner in einer löslichen Form (transitorische Stärke) auf der Wanderung vom Blatt zum Reservestoffbehälter.

Brown und Morris³⁾ haben nachgewiesen, dass die zu einer bestimmten Zeit in einem Blatt enthaltene Stärkemenge nur einen kleinen Theil der während eines sonnenhellen Sommertages assimilirten Stoffmenge enthält; die Stärke wird durch die stets vorhandene Diastase gelöst und als Maltose weiter befördert. Gleichzeitig bildet sich als erstes Assimilationserzeugniss Rohrzucker, der als Invertzucker (d-Glukose und d-Fruktose) in die Pflanzentheile weiter wandert.

Arth. Meyer und Reinke⁴⁾ sind der Ansicht, dass die Stärke ein sekundäres Erzeugniss der Assimilationsthätigkeit ist, dass also zuerst ein anderes Kohlenhydrat, vielleicht Zucker gebildet wird und aus diesem sekundär durch Zusammenlagerung mehrere Moleküle Stärke entstehen.

Diese letztere Ansicht⁵⁾ wird unterstützt durch den Versuch, dass abgeschnittene stärkefreie Blätter in kohlenstofffreier Luft auf Lösungen von Glukose, Fruktose, Galaktose und Rohrzucker gelegt, Stärke bilden; aus Milchzucker, Raffinose und Inosit dagegen bildet sich keine Stärke.

Die Stärke kommt in den Pflanzen stets in der für die betreffende Art bestimmten Form als einfaches oder zusammengesetztes Korn vor. Sie ist fast immer geschichtet, d. h. die Körner zeigen über einander liegende, um einen Kern oder auch wohl um mehrere Kerne geordnete Schichten.

Die Stärkekörner sind unter dem Mikroskop doppelbrechend, so dass man bei Anbringung von zwei Nikols ein schwarzes, oder nach Einschaltung eines Gypsplättchens ein farbiges Interferenzkreuz erhält. Diese Eigenschaft deutet auf eine krystallinische Struktur hin.

Besonders eigenartig für Stärke, sowohl in Form von Körnern wie in gelöster Form, ist ihre Blaufärbung mit Jod; beim Erhitzen verschwindet die Färbung, nach dem Abkühlen erscheint sie wieder.

Bei Behandlung der Stärke mit Speichel oder verdünnten Säuren, ebenso bei Stärkekörnern in bereits gekeimten Samen beobachtet man, dass ein Theil der Stärke sich leicht löst, während ein anderer Theil gewissermassen als Skelett die äussere Form des ursprünglichen Stärkekorns beibehält. Nägeli nennt den letzteren Theil die Stärkekellulose, andere nennen ihn Farinose, während nach ersterem für den leichtlöslichen Antheil die Bezeichnung Stärkegranulose eingeführt ist.

¹⁾ Pfeiffer: Lehrb. d. Botanik 1880, 70.

²⁾ Bot. Zeit. 1886 No. 5—3.

³⁾ Naturw. Rundschau 1893, 509.

⁴⁾ Ann. de Chim. 210, 295.

⁵⁾ Daselbst 231, 125.

Arth. Meyer¹⁾ ist indess der Ansicht, dass es gar keine Stärkecellulose oder a rinose giebt, dass die sich mit Jod blaufärbende Substanz aus einer einzigen Stärkesubstanz besteht, wovon verschiedene Schichten in Folge mechanischer Verhältnisse verschieden dicht sind. Was früher als Stärkecellulose bezeichnet ist, waren theils Zellreste, theils ungelöste Stärkesubstanz, theils durch Behandlung mit Agentien aus der Stärkesubstanz gebildete Umwandlungsstoffe wie das Amylodextrin, welches durch Einwirkung von Säuren und Fermenten aus der Stärkesubstanz entsteht und durch Jod in verdünnter Lösung roth gefärbt wird.

Die Beobachtung, dass Stärkekörner mancher Pflanzen, wie beispielsweise Chelidonium, Sorghum vulgare (Klebbirse), Oryza glutinosa (Klebreis) etc., sowie auch andere Stärkekörner, welche mit Salzsäure unter gewissen Vorsichtsmassregeln behandelt, zum Unterschiede von gewöhnlicher Stärke durch Jod roth gefärbt werden, führt Meyer auf das Vorhandensein grösserer Mengen Amylodextrin zurück. F. W. Dafert²⁾ hat die Rothfärbung der Stärke von Klebreis und Klebbirse darauf zurückgeführt, dass die Granulose in diesen Stärkekörnern durch Erythrogranulose bezw. Erythro-dextrin ersetzt ist. Arth. Meyer³⁾ widerlegt aber diese Annahme und glaubt, dass die Bildung von rothen Stärkekörnern auf einer Fermentwirkung beruht, bei welcher abweichend von den gewöhnlichen Fällen der während des Wachstums angegriffene Theil der Stärkesubstanz nicht sofort in Zucker, sondern nur bis zu der Stufe von Amylodextrin und Dextrin umgewandelt wird.

Ueber die technische Gewinnung der Stärke aus verschiedenen Rohstoffen vergl. weiter unter Abschnitt „Stärkemehl“.

Die technisch gewonnene Stärke enthält immer noch Wasser (bis 20% und mehr), ferner durchweg auch Spuren verschiedener Säuren, was beim Verhalten der Stärke zu Wasser in Betracht kommt.

Das spec. Gewicht der lufttrocknen Stärke (auf Wasser von 17—18° bezogen) beträgt 1,503—1,504, das der wasserfreien⁴⁾ Kartoffelstärke 1,650, von trockenem Arrowroot 1,545.

Durch warmes Wasser von 50—80° quellen die Stärkekörner; es entsteht eine gelatinöse Masse, der sog. Stärkekleister, in welcher jede Spur der ursprünglichen Form des Stärkekornes verloren ist. Da die Stärke im Zustande des Kleisters nicht die Eigenschaft hat zu diffundiren, ferner durch Gefrieren wieder ausgeschieden wird, so darf eine eigentliche Lösung in Wasser nicht angenommen werden.

Mit Wasser unter starkem Druck längere Zeit erhitzt, wird Stärke in wirkliche Lösung übergeführt, desgleichen findet Lösung statt bei Gegenwart verschiedener Salze, wie beispielsweise Chlorzink, Chlorzinn, Chlornatrium etc.⁵⁾

Beim Kochen mit Säuren tritt auch zuerst Lösung, dann aber sehr schnell eine Veränderung und zwar eine Spaltung und Hydrolysirung des Stärkemoleküls ein; es bildet sich zuerst das Amylodextrin neben Dextrin, Zwischenerzeugnisse der ursprünglichen Stärke zur Isomaltose, Maltose bezw. d-Glukose.

¹⁾ Bot. Zeitschr. 1881, No. 51, 52; 1886, 697, 713.

²⁾ Landw. Jahrbücher 1885, 14, 837.; 1886, 15, 259.

³⁾ Berichte d. deutschen botan. Gesellsch. 1886, 337; 1887, 171.

⁴⁾ Erst bei 40—50°, dann bei 100—110° getrocknet.

⁵⁾ Auch in wasserhaltigem Glycerin quillt Stärke beim Erhitzen zu dickem Kleister auf (Glycerinsalbe). Eine haltbare Stärkelösung zum Titriren lässt sich nach Zulkowski in folgender Weise gewinnen: 60 g Kartoffelstärke und 1 kg Glycerin werden $\frac{1}{2}$ Stunde auf 190° erhitzt und darauf mit 1—2 Raumtheilen 10—20%-iger Kochsalzlösung versetzt.

Bei längerer Einwirkung von verdünnten Säuren in der Siedhitze oder auch durch manche Enzyme, wie Ptyalin, Pankreas, Diastase, ferner durch die in keimenden Samen stets vorhandenen diastatischen Fermente, meist schon bei gewöhnlicher Temperatur löst sich die Stärke nach einiger Zeit vollkommen auf, indem sich Maltose bezw. d-Glukose bildet.

Die Thatsache, dass beim Behandeln mit Säuren stets verschiedene Dextrine und Zuckerarten entstehen, welche zum Theil zur Klasse der Glukosen gehören, zum Theil aber als gummiartige Körper und Dextrine erhalten werden, veranlasst Kirchhoff und andere zu der Annahme, dass das Stärkemolekül gleichmässig und zwar allmählich in Dextrinarten und diese weiter nach Bildung verschiedener Phasen schliesslich in Glukose umgewandelt wird.

Musculus und Gruber¹⁾ vertreten jedoch die Ansicht, dass nicht der Reihe nach eine Umwandlung eintritt, sondern dass eine Spaltung in verschiedene Gruppen stattfindet, von denen einige als Dextrine, andere indess nach H₂O-Aufnahme als Maltose oder Glukose zu Tage treten.

Unter der Annahme der allmählichen Umwandlung der Stärke durch Säure oder Diastase scheinen nach dem Verhalten zu Jod, zu Fehling'scher Lösung und polarisirtem Licht folgende Zwischenerzeugnisse aufzutreten:

Bezeichnung der Zwischenerzeugnisse.	Qualitative Reaktionen	Drehungsvermögen [α (20)]	Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung, wenn das d-Maltose = 100
Stärkearten { Stärke } { Lösliche Stärke (Amylodextrin, Amidulin) . . . }	Jodreaktion blau	—	0
		+ 196°	0
Dextrinarten { Erythro-dextrin } { Achroo-dextrin }	Jodreaktion violett und roth	+ 196°	1
	Jodreaktion fehlend	+ 192°	10
Isomaltose	desgl.	+ 140°	80
Maltose	Fehling'sche Lösung wird reducirt, Barfood's Reagens nicht ²⁾	+ 137°	100
d-Glukose	beide Lösungen werden reducirt	+ 52°	150

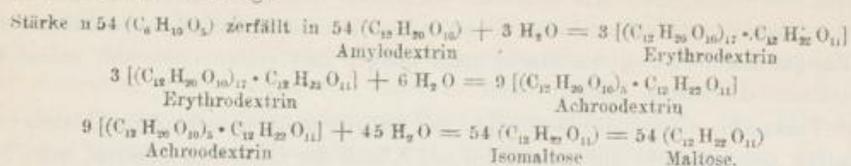
Arth. Meyer und Musculus³⁾ leugnen das Vorhandensein des Erythro-dextrins, sie halten dasselbe für ein Gemenge von mit Jod sich nicht färbendem Dextrin mit wenig löslicher Stärke (Amylodextrin); so giebt Achroo-dextrinlösung nach Zumischen von wenig löslicher Stärke mit Jod eine violette Färbung wie das fragliche Erythro-dextrin. H. Pottovin hält das Maltodextrin für ein Gemenge von Dextrin und Maltose und hält auch das Vorhandensein von Isomaltose für zweifelhaft.

¹⁾ Bull. Soc. chim. [2] 30, 54.

²⁾ Eine Lösung von essigsäurem Kupfer (1:5) mit 1% freier Essigsäure.

³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 4, 451.

Lintner und Düll¹⁾ dagegen denken sich den Abbau der Stärke unter Bildung von Erythroextrin wie folgt:



Auch K. Bülow²⁾ konnte unter den dextrinartigen Abbauerzeugnissen der Stärke 3 verschiedene Dextrine: Amylodextrin, Erythroextrin und Achroodextrin nachweisen.

C. Scheibler und H. Mittermeier³⁾ sind jedoch wiederum der Ansicht, dass diese Spaltungen nicht nacheinander, sondern zum Theil neben einander verlaufen, indem bei der ersten Spaltung neben einem widerstandsfähigen zugleich ein leichtes hydrolysirendes Dextrin gebildet wird, welches einerseits in Isomaltose, andererseits in Maltose übergeht. Das rückständige Dextrin wird wieder an seiner schwächsten Stelle gespalten und so fort.

Nach H. Pottovin⁴⁾ stellt dagegen die Umwandlung der Stärke in Dextrin und von Dextrin in Maltose zwei völlig von einander verschiedene Erscheinungen vor, bedingt durch besondere Eigenschaften der Amylase, die man als ein Gemenge einer Dextrin-bildenden und einer Zucker-bildenden Diastase auffassen kann.

V. Syniewski⁵⁾ erklärt den Vorgang wieder in noch anderer Weise, so dass derselbe bis jetzt als noch nicht völlig aufgeklärt bezeichnet werden muss.

Mit 2 und mehr %iger Kali- oder Natronlauge quillt Stärke zu dickem, durchscheinendem Kleister auf, löst sich und lässt sich durch Alkohol fällen; löst man die Fällung in Wasser, fällt wieder mit Alkohol, so erhält man Verbindungen von $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_{20}\text{K}$ oder $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_{20}\text{Na}$ als alkalisch reagirende Niederschläge, welche nach ihrer Zusammensetzung beweisen, dass die Stärke mindestens 24 C im Molekül enthält. Vielleicht wandert die Stärke in dieser löslichen Verbindung als Stärkekalium in den Pflanzen von einem Organ in das andere.

Beim Schmelzen mit Kali liefert Stärke Oxalsäure und Essigsäure, beim Destilliren mit Kalk Metaceton.

Mit stärkerer Schwefel- oder Salzsäure längere Zeit erhitzt, entsteht neben Humin- und Ameisensäure Lävulinsäure, mit Salpetersäure, die anfänglich auch erst invertirend wirkt, Zuckersäure, Wein- und Oxalsäure; rauchende Salpetersäure liefert Salpetersäureester, Mono-, Di- und Tetranitrostärke (Xyloidin genannt).

Chlor, Brom und Silberoxyd oxydiren die Stärke zu Glukonsäure.

Mit Jod bildet sich Jodstärke, die aber wohl nicht als eigentliche chemische Verbindung angesehen wird; einige halten sie jedoch für eine solche $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_5\text{J}$, während die blaue Jodstärke mit 18% Jod die Zusammensetzung $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{J})_4\text{HJ}$ haben soll. Die Jodstärke wird ebenso wie durch Kochen (vergl. oben) auch durch

¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1893, 26, 2533 u. Chem.-Ztg. 1897, 21, 737 u. 752.

²⁾ K. Bülow: Ueber die dextrinartigen Abbauprodukte der Stärke. Bonn 1895. Sonderabdruck aus dem Archiv f. d. ges. Physiologie 62.

³⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1893, 26, 2930.

⁴⁾ Ann. Inst. Pasteur 1899, 13, 665.

⁵⁾ Ann. d. Chemie 1899, 309, 282.

schweflige Säure, arsenige Säure, unterschwefligsaures Natrium, Alkali und sogar durch Alkohol zerlegt.

Mit Essigsäureanhydrid liefert die Stärke ein Stärke-Triacetat $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$ welches durch Alkali wieder zu Stärke etc. zerlegt wird.

Während Stärke für Hefe unzugänglich ist, wird sie durch Milchsäure- und Buttersäure-Bakterien angegriffen und gespalten, weshalb Stärkekleister leicht säuert.

b) Die Dextrine $n(C_6H_{10}O_5)$, Stärkegummi, Röstgummi, Leikome.

Im Vorhergehenden ist mehrfach die Bezeichnung dextrinartige Körper, Dextrin oder auch dieses Wort im Zusammenhang mit anderen gebraucht.

Es ist dadurch angedeutet, dass unter der Bezeichnung Dextrin kein einheitlicher Körper, sondern ein zwischen Stärke und Maltose bzw. Glukose stehendes Gemenge von Körpern zu verstehen ist. Da jedoch unter dem einfachen Namen Dextrin, Stärkegummi etc. eine Waare im Handel vorkommt und zur Herstellung mancher Nahrungsmittel dient, so mag hier dieser Waare kurz Erwähnung geschehen.

Das Dextrin des Handels, auch Stärkegummi genannt, wird gewonnen entweder durch direktes Erhitzen von Stärke mit überhitztem Wasserdampf auf $150-160^\circ$ oder aber durch Einwirkung von verdünnten Säuren (z. B. $\frac{9}{1000}$ Salpetersäure) oder Diastase auf Stärkekleister, bis eine genommene Probe keine Reaktion auf Stärke mehr giebt.

Zur Darstellung des officinellen Dextrins werden 150 Thle. Kartoffelstärke mit einer Lösung von 4 Thln. Oxalsäure in 750 Thln. Wasser innig gemengt, im Dampfbade unter öfterem Umrühren so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten keine Jodreaktion mehr giebt.

Hierauf wird die vorhandene Oxalsäure durch Zusatz von fein vertheiltem Calciumcarbonat abgeschieden, die filtrirte wässrige Flüssigkeit abgedampft und diese bis zur Trockne verdampft.

Die nach diesem Verfahren hergestellte Waare enthält sämtliche Zwischenerzeugnisse zwischen Stärke und Dextrose, vornehmlich jedoch Achroodextrin und Maltodextrin, denen im trockenen Zustande die Formel $n C_6H_{10}O_5$ zuzuschreiben ist.

Will man diese von mitgebildeter Maltose und Dextrose trennen, ein sog. reines Dextrin darstellen, so fällt man die zu einem Syrup eingedampfte Flüssigkeit mit so viel 70%igem Alkohol, bis keine Abscheidung mehr eintritt.

Durch mehrmaliges Lösen in wenig Wasser und wiederholtes Ausfällen mit Alkohol werden die beigemengten Zuckerarten entfernt, und der Rückstand bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne gebracht. Man erhält ein der Stärke ähnliches Pulver, oft mit einem Stich in's Gelbliche, welches in der gleichen Menge Wasser sich zu einer schleimigen, neutral reagirenden Flüssigkeit von schwach süßlichem Geschmack löst und den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts dreht, daher der Name Dextrin.

Fehling'sche Lösung ist in der Kälte ohne Einwirkung auf Dextrin, in der Wärme dagegen tritt in Folge Bildung von Glukose unter Umständen Reduktion des Kupferoxyds ein.

Barfood's Reagens, (vergl. S. 155, Anm. 2) wird auch in der Wärme durch Dextrin nicht reducirt (Unterschied von Glukose, welche Kupferoxydul abscheidet).

Die Dextrine sind nicht direkt gährungsfähig. Bei Gegenwart von Diastase werden sie aber durch Hefe vergohren, indem sie zunächst in d-Glukose verwandelt werden. Ebenso gehen sie beim Kochen mit verdünnten Säuren in d-Glukose über. Aus der Hefe selbst ist eine Art Dextrin, ein Hefengummi dargestellt worden.

Bleiessig fällt Dextrinlösung auf Zusatz von Ammoniak.

Durch Baryhydrat, Kalkwasser und Alkohol wird Dextrin aus seiner wässrigen Lösung ausgefällt.

Die Dextrine verbinden sich mit Phenylhydrazin.

Unter Dextran versteht man einen theils in unreifen Rüben und auch in der Melasse natürlich vorkommenden, theils einen bei der schleimigen Gährung sich bildenden Gallertstoff, Froschlaichsubstanz, Gährungsgummi oder auch Viskose genannt. Diese Stoffe sind theils löslich in Wasser und drehen polarisirtes Licht nach rechts, theils quellen sie nur in Wasser auf und lösen sich in Kalkmilch.

Ueber die quantitative Bestimmung der Stärke und Dextrine vergl. Bd. III.

c. Das Gallisin oder Amylin $C_{12}H_{24}O_{10}$ oder $n(C_6H_{10}O_5)$. In der durch Inversion der Stärke hergestellten Glukose findet sich das Gallisin, oft bis zu 20%, als ein Körper, welcher die Eigenschaft hat, durch gewisse Hefen nicht zu vergähren, das polarisirte Licht schwächer als Dextrin nach rechts zu drehen, (nämlich $[\alpha_D] = 68,036 + 0,1715 q$) und Fehling'sche Lösung nur ungefähr halb so stark als d-Glukose (5:1) zu reduciren.

Der qualitative Nachweis geschieht dadurch, dass man eine Stärke-zuckerlösung mit Hefe versetzt und so lange der Gährung unterwirft, bis die Flüssigkeit vollkommen blank erscheint, also aller vergärbare Zucker zersetzt ist.

Nach Verdampfung des Alkohols und Klärung der Lösung durch Thierkohle beobachtet man je nach dem grösseren oder geringeren Gehalt des Stärke-zuckers an Amylin eine mehr oder weniger starke Rechtsdrehung. Anfangs galt der auf diese Weise geführte Nachweis des Amylins als sicheres Zeichen für den Zusatz von Stärke-zucker zu einem Nahrungsmittel, wie beispielsweise bei den gallisirten Weinen, indess ist durch weitere Untersuchungen festgestellt, dass einerseits auch im Honig dieser, bezw. ein ähnlicher, nicht gährungsfähiger, rechtsdrehender Körper (eine Dextrinart) vorkommt, andererseits das Amylin mit manchen Hefen — ausgenommen reine Weinhefe — vergähren kann.

d. Das Glykogen $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$. Diese unstreitig dem Amylodextrin nahestehende Zuckerart findet sich vorwiegend in den Lebern der Pflanzenfresser, auch des Menschen oft in grosser Menge aufgespeichert und bildet sich besonders nach dem Genuss von d-Glukose und d-Fruktose, aber auch von anderen Zuckerarten, wie Galaktose, Saccharose, Laktose u. a.

Auch haben Errara und andere aus Pilzen einen Zucker dargestellt, welcher mit dem Glykogen höchstwahrscheinlich gleich ist.

Man erhält das Glykogen aus den frischen Lebern von gut gefütterten Thieren durch Zerkleinern und Auspressen des Breies unter Zusatz von Kalilauge, Füllen der Proteinstoffe mit Salzsäure und einer Lösung von Kaliumquecksilberjodid, sowie Abscheidung des Glykogens aus dem Filtrat durch Alkohol. Durch Aufnehmen mit Salzsäure-haltigem Wasser und Behandeln mit Alkohol, in dem Kochsalz aufgelöst ist, wird dasselbe rein erhalten.

In heissem Wasser ist Glykogen zu einer opalisirenden Flüssigkeit löslich, welche auf Zusatz von Kali oder Essigsäure klar wird. Durch Alkohol werden die Lösungen gefällt.

Jod färbt Glykogen braun bis roth, welche Farbe beim Erhitzen oder auf Zusatz von reducirenden Stoffen wieder verschwindet.

Die Lösung des Glykogens dreht polarisirtes Licht sehr stark nach rechts $[\alpha_D] = +211^\circ$.

Beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° bildet Glykogen gährungsfähigen Zucker, welcher Fehling'sche Lösung reducirt, ebenso verhält sich dieser Körper verdünnten Säuren und diastatischen Fermenten gegenüber, wie Dextrin.

Man hat gefunden, dass Fermente bei Gegenwart von freier Kohlensäure Glykogen nur langsam in Glukose umzuwandeln vermögen und folgert daraus, dass das Auftreten von aus dem Glykogen gebildeter Glukose im Harn bei Diabetes auf eine verhältnissmässige Verminderung der Kohlensäure in den Geweben der Leber zurückzuführen ist.

Da nach dem Eintritt des Todes durch Einwirkung der Spaltpilze bald ein Zersetzen und Verschwinden des Glykogens unter Bildung von Zucker stattfindet, so scheint der Nachweis von gährungsfähigem Zucker in Leichentheilen wohl auf ursprünglich vorhanden gewesenes Glykogen zurückgeführt werden zu dürfen.

e. Das Lichenin $n(C_6H_{10}O_5)$. Das Lichenin oder die Moosstärke, ein Kohlenhydrat, welches sich im isländischen Moos und in andern Flechten findet, lässt sich durch Kochen der Pflanzensubstanz mit Wasser ausziehen, bewirkt aber beim Erkalten ein Gelatiniren der wässerigen Flüssigkeit.

Das Lichenin wird dargestellt durch Ausziehen der mittelst alkalischen Wassers vom Bitterstoff befreiten Flechte mit konc. Salzsäure, indem man den Auszug schnell filtrirt und mit Alkohol fällt. Getrocknet bildet das Lichenin eine farblose, spröde Masse, welche in kaltem Wasser aufquillt, in kochendem sich löst, beim Erkalten sich aber wieder abscheidet.

Reines Lichenin wird durch Jod blau gefärbt, wahrscheinlich in Folge von vorhandener Licheninstärke, jedoch ist die blaue Farbe längst nicht so stark, wie die der Jodstärke. Mit verdünnten Säuren liefert Lichenin d-Glukose.

Bleiessig fällt das Lichenin aus seinen Lösungen; Eisessig giebt Lichenintriacetat.

2. Das Inulin und andere Kohlenhydrate, welche zur d-Fruktose-Gruppe zu gehören scheinen.

Aehnlich wie die Stärke zur d-Glukose in einem unverkennbaren Zusammenhange steht, bildet auch die d-Fruktose oder Lävulose mit anderen linksdrehenden Kohlenhydraten von der Formel $n(C_6H_{10}O_5)$ eine Reihe, als deren wichtigstes Glied das Inulin bekannt ist.

Zwar ist der Ausgangsstoff, dessen Konstitution als gleich mit der Stärke angenommen werden muss, nicht bekannt, wie auch andere Glieder dieser Kette noch nicht aufgefunden sind.

a. Das Inulin $C_6H_{10}O_5$ oder $n(C_6H_{10}O_5)$. Das Inulin kommt vorzugsweise in den unterirdischen Organen der Compositen, Campanulaceen, Lobeliaceen, Geraniaceen vor. Zuerst wurde es in den Wurzeln von Inula Helenium nachgewiesen, welcher es seinen Namen verdankt. Die Dahlien- oder Georginenknollen enthalten bis zu 42%, Cichorien bis zu 50% Inulin in der Trockensubstanz.

Im Herbst sind die Pflanzenorgane am reichsten an Inulin, im Frühjahr nimmt dasselbe ab, indem es in Lävulin umgewandelt wird.

Das Inulin findet sich in den Pflanzen im aufgelösten Zustande, niemals im festen. Da reines Wasser bei niedrigen Temperaturen nur wenig Inulin aufzulösen im Stande ist, so müssen andere Stoffe die Löslichkeit desselben in den inulinreichen Pflanzen befördern helfen.

Man gewinnt das Inulin am besten aus Georginenknollen durch kochendes Wasser, welchem zur Neutralisation der Pflanzensäuren kohlensaures Calcium zugesetzt wird. Die erhaltenen wässerigen Auszüge lässt man durch Stehen sich klären, filtrirt und dampft ein. Dabei scheidet sich das Inulin als krystallinischer Körper (Sphärokrystalle) aus.

Das Inulin geht durch Kochen mit säurehaltigem Wasser in d-Fruktose über; indem wie bei Stärke als Zwischenstufen Dextrine, so hier Metinulin und Lävulin vorübergehend gebildet werden. Das letztere ist von Dragendorff, Dieck und Tollens auch fertig gebildet in *Helianthus tuberosus* nachgewiesen.

Inulin ist in warmem Wasser leicht löslich, scheidet sich aber beim Erkalten, besonders beim Gefrierenlassen und durch Alkoholzusatz wieder aus. Die Lösung ist etwas opalisirend und wird durch Jod nicht gefärbt. Fehling'sche Lösung wird durch Inulin nicht reducirt, wohl aber, nachdem durch längeres Kochen Inversion eingetreten ist. Ammoniakalische Silberlösung und Goldchlorid werden reducirt.

Das spec. Drehungsvermögen des getrockneten Inulins beträgt $[\alpha_D] = -36$ bis -37° .

Eigenthümlich ist es, dass das Inulin, welches durch verdünnte Säuren, ja schon durch blosses Kochen der Lösung leichter invertirt wird, als Stärke, durch Fermente wie Diastase, Speichel und Hefe fast gar nicht verändert wird.

Mit Mineralsäuren liefert Inulin „Lävulinsäure“, mit Salpetersäure dieselben Oxydationserzeugnisse wie d-Fruktose.

b. Das Lävulin $C_6H_{10}O_5$ oder $n(C_6H_{10}O_5)$. Das Lävulin ist von Dragendorff, Dieck und Tollens¹⁾ in dem Saft der Topinambur-Knollen (*Helianthus tuberosus*) nachgewiesen und scheint vorwiegend im Frühjahr neben Inulin, im Herbste dagegen neben rechtsdrehenden Zuckerarten in einer Menge von 8—12% darin vorzukommen.

Auch in unreifen Roggenkörnern hat Müntz²⁾ dieses Kohlenhydrat und zwar bis zu 45% der Trockensubstanz nachgewiesen. Das Lävulin wird aus dem Topinambur-saft gewonnen, indem man mit Bleiessig fällt, aus der Lösung das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff abscheidet, mit Magnesia zur Trockne verdampft und nun mit 60%-igem Alkohol auszieht. Aus dieser Lösung fällt das Lävulin durch Zusatz von starkem Alkohol und Aether als ein poröses, fast weisses Pulver.

Das Lävulin ist optisch inaktiv und indifferent gegen Fehling'sche Lösung. Durch verdünnte Säuren wird dasselbe in d-Fruktose, der auch wahrscheinlich d-Glukose beigemischt ist, umgewandelt.

Mit Hefe vergäht das Lävulin leicht.

Als weniger wichtig und in nur sehr geringer Menge vorkommend, seien hier noch zu dieser Gruppe gehörend die drei linksdrehenden Kohlenhydrate genannt:

c. Triticin $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{12}H_{22}O_{11}$ — dargestellt aus der Queckenwurzel, *Triticum repens*, welches mit Hefe nicht vergäht;

d. Irisin $C_{36}H_{62}O_{11}$ in der Wurzel von *Iris pseudacorus* gefunden;

e. Scillin oder Sinistrin $C_6H_{10}O_5$ — in der Meerzwiebel *Scilla maritima* enthalten.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 198, 228.

²⁾ Compt. rend. 87, 679.

Diese drei Körper sind bis jetzt sehr wenig untersucht; es ist möglich, dass dieselben gleich sind.

3. Saccharo-Kolloide, Gummi- und Pflanzenschleime.

Diese Gruppe umfasst diejenigen Gummi- und Pflanzenschleime, welche durch Salpetersäure in Schleimsäure und Oxalsäure übergeführt werden.

Letztere Eigenschaft, sowie auch die Bildung von Galaktose durch Behandlung mit verdünnten Säuren lassen eine gewisse Beziehung dieser Körper zur Galaktose vermuthen und berechtigen zu der Annahme, dass die hier zu nennenden Gummiarten mit der Galaktose eine besondere Reihe bilden.

a. Die Galaktane. Die mit diesem Namen benannten Gummiarten, welche in verschiedenen Pflanzen vorkommen, durch Auskochen mit Wasser ausgezogen werden und durch Zusatz von salzsäurehaltigem Alkohol aus der wässerigen Lösung ausfallen, kennzeichnen sich dadurch, dass sie das polarisirte Licht rechts drehen und durch Inversion mit verdünnter Salzsäure vorwiegend in Glukosen übergeführt werden, aus denen Galaktose auskrystallisirt.

Durch Salpetersäure gehen sie in Schleimsäure über. Man hat dargestellt:

- a) Galaktan aus den Samen der Luzerne¹⁾.
- β) Galaktan aus Lupinensamen²⁾.
- γ) Galaktan aus dem Scheideschlamm der Rübenzuckerfabriken³⁾.
- δ) Galaktan aus Agar-Agar⁴⁾.

b. Der Karrageen-Schleim. Dieser den Galaktanen nahe verwandte Pflanzenschleim ist in dem Knorpeltang, Karrageen-Moos, Fucus crispus in sehr bedeutender Menge enthalten und wird aus diesen ebenfalls durch Auskochen mit Wasser und Fällen durch Alkohol und Salzsäure erhalten.

c. Das Gummi oder Arabin. Als Gummi im engern Sinne bezeichnet man diejenigen Stoffe, welche bei verschiedenen Pflanzen meist nach Verwundung der Rinde nach aussen gelangen und an der Luft zu einer glasigen Masse eintrocknen.

Diese Gummistoffe, denen häufig Harz beigemischt ist und die alsdann den Namen Gummiharz führen, sind entstanden durch Umwandlung der Zellsubstanz. Die Gummiarten sind entweder in Wasser löslich (Gummi arabicum), oder darin nur aufquellbar (Traganth), oder aber nur theilweise löslich wie die Gummiharze, bei denen das Harz zurückbleibt. In Alkohol ist Gummi unlöslich, daher trübt sich eine wässrige Lösung auf Zusatz von Alkohol.

Man giebt dem Gummi die einfache Formel $C_6H_{10}O_5$ oder dem Hydrat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$; wahrscheinlich ist indess, dass dem Gummi ein sehr hohes Molekulargewicht zukommt.

Gummi reducirt Fehling'sche Lösung nicht, wohl aber nach dem Invertiren, indem aus ihm Galaktose und Arabinose (siehe diese) gebildet werden.

Die natürlichen Gummiarten sind meist Verbindungen der Arabinsäure oder des Arabins, des Metarabins, Cerasins, des Bassorins und noch anderer Kohlenhydrate mit den Basen Kalk, Kali, Magnesia etc.

¹⁾ Bull. Soc. chim. (2) 37, 409.

²⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1886, 19, 827.

³⁾ Ebendort 1887, 20, 1001.

⁴⁾ Jahresber. d. Chem. 1880, 1009.

Je nachdem das eine oder das andere Kohlenhydrat in ihnen vorherrscht, sind sie in Wasser löslich oder darin nur aufquellbar.

Gummi arabicum ist der eingetrocknete Pflanzensaft einer in Arabien, Nubien, Guinea und anderen Theilen Afrikas einheimischen Acacia-Art.

Ein dem arabischen Gummi ähnlicher Körper findet sich im Pflanzenreich sehr verbreitet, so kommt derselbe auch im Mark der Zuckerrübe oft in ziemlich grosser Menge vor.

Das Gummi löst sich leicht in Wasser, wird jedoch, auf 150° erhitzt, zum Theil unlöslich und nimmt dann mehr die Eigenschaft des Kirschgummis an, indem das Arabin in Metarabin und Cerasin übergeht.

Man erhält das Arabin oder die Arabinsäure durch Fällen der mit Salzsäure vermischten Gummilösung mit Alkohol als einen voluminösen weissen Niederschlag, welcher mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet eine glasig harte Kruste von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ bildet, oder bei 120° getrocknet die Formel $C_6H_{10}O_5$ besitzt.

Gummilösung dreht zum Unterschiede von Stärkegummi (Dextrin) das polarisirte Licht nach links.

Bleiessig fällt ebenso wie Eisenchlorid, Gummi aus seiner wässerigen Lösung, Borax wirkt verdickend.

Verdünnte Säuren führen Gummi in gährungsfähigen Zucker über, Fermente wie Diastase und Hefe sind ohne Einfluss.

Das Kirschgummi ist ein Gemisch von Meta-Arabin mit wenig Bassorin (Hauptbestandtheil von Tragantgummi); dasselbe ist in Wasser wenig löslich, seine Löslichkeit wird indess bedeutend erhöht bei Gegenwart von freiem Alkali.

Ähnlich verhält sich das Tragantgummi, welches mit Wasser keine eigentliche Lösung, sondern eine gallertartige Flüssigkeit bildet, die sich nicht filtriren lässt.

Die Traganthe verschiedenen Ursprungs sind nach Hilger und Dreyfus¹⁾ verschieden zusammengesetzt. Der Hauptbestandtheil des Fadentraganths ist Bassorin ($C_{11}H_{20}O_{10}$), welches vollständig unlöslich ist und bei der Hydrolysirung Galaktose und Arabinose liefert. Arabin ist in dem Fadentraganth nicht vorhanden.

Tollens und Witsoe²⁾ konnten in den verschiedenen Sorten Tragantgummi bei der Hydrolyse neben Spuren von Glukose und Galaktose nachweisen: Xylose, Arabinose und Fukose (Methylpentose).

d. Die Pflanzenschleime. Die mit diesem Namen benannten schleimigen Auszüge, welche im Pflanzenreich sehr verbreitet sind, haben die Eigenschaft, in kaltem Wasser in einen Zustand der Aufquellung überzugehen, wobei die Flüssigkeit indess nicht gallertartig unbeweglich wird, sondern nur eine zähe, fadenziehende, schleimige Beschaffenheit erhält.

Es finden sich häufig Verbindungen, welche zwischen Gummi und Pflanzenschleim stehen, so dass es nicht möglich ist, diese Körper streng auseinander zu halten.

Die Pflanzenschleime sind unwirksam gegen Lackmuspapier, ebenso gegen Fehling'sche Lösung. Mit verdünnten Säuren gehen sie in Glukosen über; oft wird auch Galaktose gebildet, ein Beweis, dass in ihrem Molekül Galaktane vorhanden sind.

¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1900, 33, 1473.

²⁾ Ebendort 1900, 33, 132.

Im Folgenden können nur einige wenige Pflanzenschleime Erwähnung finden, da bis jetzt ausserordentlich wenig über die Konstitution dieser Stoffe bekannt ist, dieselben sich aber auch gegenüber den Reagentien fast gleich verhalten.

α) Leinsamenschleim ($C_6H_{13}O_5$). Die in den jungen Samen von *Linum usitatissimum* vorhandene Stärke scheint beim Reifen des Samens sich zum Theil in jenen Schleim umzuwandeln, welcher in den Membranen der äusseren Zellen abgelagert ist und beim Behandeln der Zellpartien mit Wasser ein ausserordentlich starkes Aufquellen der Substanz zur Folge hat.

Der durch Abseihen und Ausdrücken von Samen getrennte Schleim, welcher sich durch Uebergiessen der Leinsamen mit Wasser (1:3) gebildet hat, wird durch Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, gefällt und durch Auswaschen mit Alkohol und Aether rein gewonnen.

Mit verdünnter Säure wird der Leinsamenschleim in ein Gemenge von rechtsdrehender Glukose und Gummi zersetzt, wobei nach mehreren Untersuchungen etwa 60% der erstern entstehen. Durch konc. Salpetersäure wird der Leinsamenschleim zum Theil in Schleimsäure übergeführt. Die Leinsamen enthalten ca. 6% dieses Schleimes.

β) Flohsamenschleim ($C_{36}H_{58}O_{29}$) aus dem Samen von *Plantago psyllium*.

γ) Salepschleim aus den Knollen verschiedener Orchis-Arten.

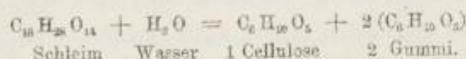
δ) Quittenschleim aus dem Samen von *Cydonia vulgaris*.

Nach den Untersuchungen von B. Tollens und W. Kirchner ist letzterer eine durch Säuren spaltbare Verbindung von gewöhnlicher Cellulose und Gummi.

Tollens und Kirchner behandeln zur Darstellung des Schleimes Quittenkerne mit Wasser, filtriren durch ein Haarsieb, erhitzen den klaren Schleim bis zum Kochen und filtriren durch dichtes Leinen, so lange er dünnflüssig ist. Die filtrirte Flüssigkeit wird auf $\frac{1}{3}$ eingedampft, nach dem Erkalten mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt und durch Alkohol gefällt.

Der ausgeschiedene Schleim stellt nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine faserige grauweisse Masse dar, die mit Wasser aufquillt und gallertartig wird, aber erst auf Zusatz von etwas Kalilauge den ursprünglichen Schleim zurückbildet. Die empirische Formel desselben ist (aschefrei berechnet) $C_{18}H_{28}O_{14}$. Durch Kochen mit dem 150-fachen Gewicht verdünnter Schwefelsäure scheiden sich Flocken aus, die sich mit Jod und Schwefelsäure blau färben, zur Hälfte in Kupferoxyd-Ammoniak lösen und ganz die Eigenschaften der Cellulose theilen. In der Flüssigkeit befindet sich Gummi und Zucker, welcher letztere rechtsdrehend ist und Fehling'sche Kupferlösung reducirt. Die Menge der ausgeschiedenen Cellulose beträgt etwa 34%.

Tollens und Kirchner sind der Ansicht, dass die Spaltung nach folgender Gleichung verläuft:



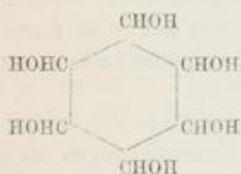
Der bei der Spaltung entstehende Zucker scheint das secundäre Umwandlungserzeugniss des Gummi zu sein.

ε) Althaeaschleim aus der Wurzel von *Althaea officinalis* und noch viele andere in der Arznei sowohl, als auch zur Herstellung mancher Nahrungsmittel Verwendung findenden schleimigen Pflanzenauszüge verhalten sich ganz ähnlich dem Leinsamenschleim; sie werden sämmtlich aus ihren wässrigen Lösungen durch Alkohol

dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, gefällt. Freilich scheinen manche weniger der Galaktosereihe, als vielmehr der Stärkereihe anzugehören, da beim Behandeln mit verdünnten Säuren oft vorwiegend d-Glukose gebildet wird.

4. Stoffe, welche den Glukosen nahe stehen, aber nicht die Zusammensetzung derselben besitzen, oder aus anderen Gründen nicht dazu gerechnet werden dürfen.

a. Der Inosit $C_6H_{12}O_6$. Der Inosit gehört nach den Untersuchungen Maquenne's nicht zu den Kohlenhydraten, sondern ist ein Additionserzeugniß des Benzols, dem wahrscheinlich die nebenstehende Formel zukommt.



Der Inosit ist sowohl im Pflanzenreich, als auch im Thierreich vertreten und zwar soll derselbe in den verschiedenen Organen des thierischen Körpers¹⁾, auch im Harn von Diabetikern, besonders aber in den grünen Schnittbohnen²⁾ als Phaseomannit und in Nussblättern als Nucit bezeichnet, vorhanden sind.

Zur Darstellung aus Fleisch, Harn und Gehirn, sowie aus Pflanzen benutzt man die Eigenschaft des Inosits, nicht durch wässrige Bleiessig-, wohl aber durch ammoniakalische Bleiessiglösung ausgefällt zu werden. Es ergibt sich hieraus behufs seiner Darstellung, dass man die betreffenden Auszüge zuerst mit Bleiessig versetzt, filtrirt und die klare Lösung, welche noch Bleiessig im Ueberschuss enthalten muss, ammoniakalisch macht. Nach dem Auswaschen mit ammoniakalischem Wasser wird der Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, mit Wasser aufgenommen und durch Alkohol der Inosit abgeschieden.

Verschieden von den Glukosen ist Inosit zunächst durch sein Verhalten gegen Säuren, mit denen er keine Lävulinsäure bildet; ebensowenig reducirt er alkalische Kupferlösung, ist optisch inaktiv, gährt nicht mit Hefe, bildet dagegen mit Käseferment Aethylen-³⁾ und Aethylidenmilchsäure⁴⁾.

Ein früher als Damböse benannter Körper, welcher im Kautschuk gefunden wurde, ist nach Maquenne's⁵⁾ Untersuchungen gleich mit Inosit.

Auch der Skillit $C_6H_{12}O_6$, enthalten in den Nieren und in der Leber des Hundshäufisches (*Scyllium canicula*) und andere Knorpelfische, ferner

Quercin $C_6H_{12}O_6$, welches aus den Mutterlaugen des Quercits erhalten werden kann, scheinen dem Inosit sehr ähnliche Körper zu sein.

b. Der Quercit $C_6H_{12}O_5$. Der Quercit oder Eichelzucker wird dadurch gewonnen, dass man Eicheln auskocht, den Auszug mit Kalk kocht, filtrirt, neutralisirt und durch Hefe die gährungsfähigen Stoffe fortschafft. Quercit, welcher nicht gährt, krystallisirt beim Eindampfen der Lösung in Nadeln aus. Derselbe ist dem Isodulcit (S. 129) isomer, steht dem Inosit sehr nahe und ist vielleicht ein 5-werthiger Alkohol des Hexahydrobenzols $C_6H_7(OH)_5$, vielleicht auch eine Methylgruppe enthaltend.

Quercit dreht das polarisirte Licht nach rechts ($[\alpha]^{20} = +24,3^\circ$), Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt, desgleichen wird derselbe von verdünnten Säuren nicht verändert.

¹⁾ Annal. d. Chem. 89, 289.

²⁾ Annal. Chem. Pharm. 129, 225.

³⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1876, 9, 984.

⁴⁾ Annal. Chem. Pharm. 160, 333

⁵⁾ Bull. Soc. chim. (2) 48, 235

Pektinstoffe.

Mit diesem Namen (von πῆκτος = geronnen) bezeichnet man eine Körperklasse, welche mit dem Gummi und den Pflanzenschleimen äusserlich grosse Aehnlichkeit hat, jedoch nicht zu diesen gerechnet werden darf, da sie nicht die Zusammensetzung der Kohlenhydrate besitzt. Es kommt den Pektinstoffen die allgemeine Formel $C_{32}H_{44}O_{32}$ zu, in der also die Anzahl der Kohlenstoffatome weder durch 6 theilbar ist, noch auch Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss des Wassers vorhanden sind.

Die Pektinstoffe, welche namentlich in den fleischigen Früchten und Rüben vorkommen, sollen als Grundsubstanz die in Wasser völlig unlösliche Pektose enthalten, welche in den Zellwänden der unreifen Früchte und Rüben abgelagert ist. Durch Kochen mit Wasser, durch Einwirkung verdünnter Säuren, ferner durch Fermente, wie die in den Rüben enthaltene Pektase, erleidet die Pektose mannigfache Umwandlungen, welche indess nicht zu den Glukosen, wohl aber zu den Pentosen in Beziehung zu stehen scheinen; man hält sie auch für Oxympflanzenschleime.

Die entstehenden Umwandlungsstoffe, die bis jetzt ausserordentlich wenig erforscht sind, sind zum Theil in Wasser löslich, theils aufquellbar und in der Kälte die Flüssigkeit gelatiniren machend. Man hat denselben die Namen Pektin, Parapektin, Metapektin, Pektinsäure, Parapektinsäure und Pektosinsäure gegeben. Die als Enderzeugniss auftretende Metapektinsäure reducirt Fehling'sche Lösung und scheint mit dem Arabin oder Metarabin gleich zu sein.

Bitterstoffe.

Mit dem Namen „Bitterstoffe“ bezeichnet man einige aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende in den Pflanzen fertig gebildet vorkommende Stoffe, welche einen bitteren Geschmack besitzen. Die Konstitution derselben hat zum Theil eine wesentliche Aufklärung gefunden (vergl. S. 123). Von den wichtigeren Bitterstoffen seien hier noch aufgeführt:

Santonin, $C_{15}H_{18}O_2$, welches in einer Menge von 2—3% in dem sog. Wurmsamen und den vor der vollständigen Entwicklung gesammelten Blütenköpfen von *Artemisia maritima* vorkommt. Zur Gewinnung desselben kocht man 4 Thle. des von aetherischem Oel befreiten Wurmsamens mit $1\frac{1}{2}$ Thl. gelöschten Aetzkalces und 15—20 Thl. 50—60%igen Alkohols aus, kolirt, destillirt den Alkohol ab und dampft auf ca. 15 Thle. ein; durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure scheidet man erst das Harz ab und durch Uebersättigen mit Salzsäure erhält man das Santonin, das bekannte wurmtreibende Mittel, welches in grösseren Mengen giftig wirkt — 0,2 g verurlassen bereits ein eigenthümliches Farbsehen, besonders „Gelbsehen“ —.

Absynthiin, $C_{30}H_{40}O_8$ (in dem kurz vor der Blüthe gesammelten Kraut von *Artemisia Absynthium*); das Kraut wird mit Wasser ausgekocht, der etwas eingekochte Auszug mit Galläpfelaufguss gefällt, der feuchte Niederschlag mit Bleiglätte zur Trockne verdampft; der trockne Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, letzterer abdestillirt, darauf wird mit Wasser verdünnt und das Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Aus dem Filtrat scheidet sich das Absynthiin beim Eindampfen in öligen, beim Erkalten erstarrenden Tropfen ab. Es kann durch abermaliges Lösen in Alkohol, Fällen mit Tannin und Zerlegen des Niederschlages mit Bleiglätte gereinigt werden. Das Absynthiin wird von Thierkohle absorbiert und kann daraus durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen werden. Dasselbe gehört zu den Glukosiden (vergl. S. 142).

Aloin, von welchem man vorwiegend drei Sorten unterscheidet: das in den Barbados-Aloë vorkommende Barbaloin ($C_{16}H_{18}O_7 + xH_2O$), das Socoloin ($C_{16}H_{18}O_7$ nach Tilden oder $C_{14}H_{16}O_{13} + 3H_2O$ nach Flückiger) aus der Zanzibar- und Socotra-Aloë und das Nataloin ($C_{22}H_{28}O_{11}$ nach Tilden) aus der Natal-Aloë.

Als „Aloë“ des Handels bezeichnet man den eingedickten Saft der Blätter vieler Aloë-Arten. Aus der Aloë gewinnt man das Aloin dadurch, dass man 1 Thl. Aloë in 2 Thln. Wasser von 90—95° löst und die von Harz abgeessene Lösung 10—12 Tage stehen lässt; das ausgeschiedene Aloin wird wieder in 2 Thln. Wasser von 60—65° gelöst, auskrystallisiren gelassen und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Tschirch hat nachgewiesen, dass die Aloësorten neben freiem

Emodin (Trioxymethylantrachinon) glukosidähnliche Körper enthalten, welche bei der Spaltung Oxymethylantrachinone liefern.

Digitalin ist der wirksame Stoff der kurz vor der Blüthe gesammelten Blätter von *Digitalis purpurea*. Der wirksame Stoff besteht aus 2 Glukosiden, dem in den Samen vorkommenden Digitoxin und Digitalin, während das erstere nur in den Blättern vorkommt (vergl. S. 141).

Pikrotoxin (oder Cocculin), $C_{30}H_{44}O_{13}$, bildet den wirksamen Bestandtheil der Kokkelskörner, der Früchte von *Menispermum* (*Cocculus*). Die zerkleinerten, thunlichst von Fett befreiten Kokkelskörner werden wiederholt mit Wasser ausgezogen, die kolirten heissen Auszüge mit einer genügenden Menge Bleiacetat-Lösung versetzt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und auf ein geringes Volumen eingedampft. Die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Krystallmassen werden gesammelt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser sowie Alkohol gereinigt.

Gentiopikrin $C_{20}H_{30}O_{12}$ neben etwas Gentsin $C_{14}H_{16}O_5$ (0,1 %) ist das Enzianbitter in der Enzianwurzel (*Gentiana lutea*). Der durch Ausziehen mit 70 %-igem Alkohol bereitete Auszug der frischen Wurzeln wird nach dem Eindunsten in 3 Thln. Wasser gelöst, die Lösung mit gekörnter Thierkohle behandelt und der von letzterer aufgenommene Bitterstoff mit 80 %-igem Alkohol ausgezogen. Der von Alkohol befreite Rückstand wird mit $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser versetzt, das abgeschiedene Harz abfiltrirt, das Filtrat im Wasserbade mit geschlammtem Bleioxyd behandelt, filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, zum Syrup eingedunstet und letzterer mit wenig Aether geschüttelt. Die nach 24 Stunden krystallinisch erstarrte Masse wird gepresst und aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt das Gentiopikrin in gährungsfähigen Zucker ($C_6H_{12}O_6$), Gentiogenin ($C_{14}H_{16}O_5$) und Wasser (H_2O).

Quassiin $C_{10}H_{12}O_5$ (nach Wiggers) oder $C_{24}H_{36}O_9$ (nach Christensen) wird aus dem Holz der Quassia (*Quassia amara*) durch Ausziehen mit Wasser ($\frac{2}{3}$ vom Gewichte des angewendeten Holzes), Eindunsten und Fällen der Lösung mit Tannin gewonnen, indem man den Niederschlag mit Bleikarbonat anrührt, die Mischung im Wasserbade eintrocknet, den Rückstand mit Alkohol auszieht und den Rückstand der alkoholischen Lösung aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisiren lässt.

Hopfenbitter $C_{20}H_{26}O_{10}$, zu 0,004 % in den Hopfenzapfen und zu 0,11 % in den Hopfenbrühen, dem Lupulin; vergl. unter Hopfen Abschnitt „Bier“.

Agaricin oder Lariicin $C_7H_{12}O_5$ (?) ist der wirksame Bestandtheil des Fliegenschwammes (*Agaricus albus*) und des Lärchenschwammes (*Polyporus officinalis*), aus welchen der Bitterstoff durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen werden kann.

Cnicin $C_{27}H_{34}O_8$ in den Blättern von *Cnicus benedictus*.

Erythrocentaurin $C_{27}H_{34}O_8$ im Tausendgüldenkraut (*Erythraea Centaureum*).

Cubebin $C_{10}H_{16}O_5$ neben Cubebensäure und Harz in den Früchten von *Cubeba officinalis*.

Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$, der wirksame, blasenziehende Bestandtheil der spanischen Fliegen (*Lytta vesicatoria*, *Mylabris Cichorii*, *Meloë majalis*), aus welchen der Bitterstoff durch Aether ausgezogen wird. Der Rückstand der ätherischen Lösung wird durch Schwefelkohlenstoff von Fett befreit, darauf mit Kalilauge im geringen Ueberschuss zur Trockne verdampft, mit Chloroform gewaschen, das cantharidinsäure Kalium durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, von neuem mit Chloroform ausgeschüttelt, aus welcher Lösung das Cantharidin in Krystallen ausgeschieden wird.

Das cantharidinsäure Natrium hat auf Liebreich's Vorschlag vorübergehend eine subkutane Anwendung gegen Tuberkulose gefunden; die Versuche sind aber bald wieder eingestellt.

Farbstoffe.

Die Farbstoffe der Pflanzen fallen nur dann unter die Gruppe der stickstofffreien Extraktstoffe, wenn sie entweder keinen Stickstoff enthalten und daher bei der üblichen Multiplikation des letzteren mit 6,25 nicht zu den Stickstoff-Substanzen gerechnet werden, oder wenn sie nicht in Aether löslich sind. Insofern gehört der am weitesten in den Pflanzen verbreitete Farbstoff:

Das Chlorophyll nicht hierher; denn es enthält neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff

auch Stickstoff — ob auch Phosphor, ist noch nicht ausgemacht —, und wird auch zum grössten Theil durch Aether gelöst, also dem Rohfett (d. h. dem Aetherextrakt) zugerechnet. Des Zusammenhangs wegen möge dasselbe aber hier kurz erwähnt sein.

Das Chlorophyll ist die Ursache der grünen Farbe der Pflanzen; es kommt an Protoplasma gebunden in Form von abgerundeten, bisweilen auch stern- oder bandförmigen Massen in allen selbstständig assimilirenden Blättern der Pflanzen vor; seine Bildung ist abhängig von dem Vorhandensein von Eisen, einer gewissen Temperatur und Lichtintensität, besonders von der Einwirkung der gelben und der rechts und links hiervon gelegenen Strahlen des Spektrums. Man kann das Chlorophyll den Chlorophyllkörnern durch 90%igen Alkohol entziehen; die alkoholische Lösung ist grün, im durchfallenden Licht und bei starker Konzentration roth und zeigt eine blutrothe Fluorescenz. Eigenartig für diese Lösung ist das Absorptionsspektrum; eine sehr conc. Lösung lässt nur das Roth vor der Linie B hindurch; eine verdünntere Lösung zeigt mehrere kennzeichnende schwarze Streifen. Schüttelt man die alkoholische Lösung mit Ligroin, so geht nach Sachse vorwiegend blaues Cyanophyll in Lösung, während im Alkohol gelbes Xantophyll gelöst bleibt. Hiernach bestände das Chlorophyll aus einem Gemisch von zwei Farbstoffen, möglicherweise aber sind dieselben schon Spaltungserzeugnisse des Chlorophylls; denn das Chlorophyll zersetzt sich sehr leicht, indem sich die Lösungen, wenn sie der Luft und dem Lichte ausgesetzt werden, rasch oxydiren und von Grün in Braungelb übergehen. Durch Salzsäure, auch Wein-, Aepfel- und Oxalsäure wird das Chlorophyll in einen blaugrünen Farbstoff, Phyllocyanin oder Phyllocyansäure, und einen gelben Farbstoff, Phylloxanthin, zerlegt. Letzterer kann der sauren Lösung durch Aether entzogen werden, während der blaugrüne Farbstoff in der salzsauren Lösung verbleibt.

Chrysophyll und Erythrophyll sind wahrscheinlich Zersetzungsstoffe des Chlorophylls.

Bei der Destillation mit Zinkstaub liefern die Chlorophyllstoffe Pyrrol: $\begin{matrix} \text{CH} = \text{CH} \\ | \\ \text{CH} = \text{CH} \end{matrix} \text{NH}$; sie scheinen daher zu diesem in naher Beziehung zu stehen. Dieselbe Beobachtung ist auch bei den Blutfarbstoffen gemacht worden. Ueber weitere Beziehungen von Chlorophyll und Blutfarbstoff vergl. S. 38.

Von sonstigen Pflanzenfarbstoffen sind zu nennen:

Das Blumengelb oder Xanthin, welches, ähnlich wie das Chlorophyll, an eine ärtartige Substanz gebunden und gelöst im Zellsafte der Pflanzen vorkommt und aus den Blüthen von *Helianthus annuus* durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen werden kann. Dasselbe gilt von dem Blumenblau oder Anthocyan.

Alkanin $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$, Alkanaroth in den Wurzeln von *Anchusa tinctoria*.

Bixin $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_6$, Orleanroth in dem Mark und dem Fruchtfleisch der Fruchtkapsel des Orleansbaumes (*Bixa Oreleans*).

Carotin $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}$ oder $\text{C}_{40}\text{H}_{58}$ nach Arnaud in den Wurzeln der Mohrrübe (*Daucus carota*); vergl. diese.

Safflorgelb, $\text{C}_{24}\text{N}_{20}\text{O}_{12}$ im wässrigen Auszuge des Safflors.

Curcumin $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$, Curcumagelb in der Wurzel von *Curcuma longa* und *C. viridiflora*.

Hämatoxylin $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ in dem von Splint und Rinde befreiten Kernholz von *Haematoxylon Campechianum* (Blau- oder Campecheholz); das Hämatoxylin geht bei Gegenwart einer Base durch Einwirkung von Luft in Hämatein $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ über.

Luteolin $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6$ ist der gelbe Farbstoff des Wau (*Rosca luteola*).

Morin $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ findet sich im Gelbholze, dem Stammholze von *Morus tinctoria*.

Der Weinfarbstoff (Oenolün, Oenolinsäure oder Oenocyanin etc.) findet sich in der Beerenhaut der blauen Weinbeere abgelagert; über die Unterscheidung desselben von anderen ähnlichen Farbstoffen vergl. unter Abschnitt Wein“ Bd. III.

Mit dem Namen Orseille, Persia oder Lackmus bezeichnet man Farbstoffe, welche aus verschiedenen Flechtarten durch einen eigenthümlichen Gährungsvorgang gebildet werden. Bezüglich dieser und anderer zahlreicher Farbstoffe des Pflanzenreiches muss auf die Lehrbücher der Chemie verwiesen werden.

Manche Pflanzenfarbstoffe haben sich als Glukoside erwiesen (vergl. S. 137—143).

Gerbstoffe.

Die Gerbstoffe bezeichnet man auch wohl mit dem Namen Gerbsäuren, weil dieselben eine schwache, aber insofern deutliche saure Beschaffenheit besitzen, als sie aus kohlen sauren Alkalien die Kohlensäure austreiben. Sie sind sehr verbreitet in der Pflanzenwelt und zwar scheinen sie ein Assimilationserzeugniss der chlorophyllgrünen Blätter zu sein.

Ihre physiologische Bedeutung ist durchaus noch nicht aufgeklärt, man weiss nur, dass der in den Blättern gebildete Gerbstoff fortgeführt wird in andere Organe wie in die Rinde, den Stamm und die Wurzeln, dass derselbe hier oft in grossen Mengen aufgespeichert wird, ohne im Frühjahr bei beginnendem Wachsthum wieder zur Bildung neuer Triebe verwendet zu werden.

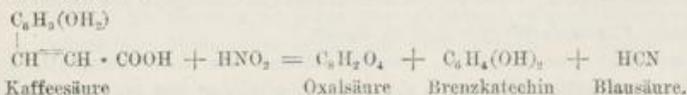
Wie seine physiologische Bedeutung, so ist auch die chemische Zusammensetzung der Gerbstoffe noch vollständig unklar.

Man benennt einfach diejenigen in Wasser löslichen, nicht krystallisirenden Bestandtheile mit dem Namen Gerbstoff, welche einen zusammenziehenden Geschmack besitzen, mit den meisten Metallen Niederschläge geben und zwar mit Eisenoxydsalzen grün bezw. dunkelblaue Färbungen¹⁾ — daher die Unterscheidung zwischen eisengrünender und eisubläuender Gerbsäure — verursachen und ausserdem die Eigenschaft besitzen, Eiweiss aus seinen Lösungen zu fällen.

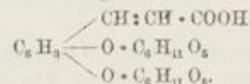
Der Gerbereivorgang ist kein chemischer, sondern ein mechanischer Vorgang, indem die Gerbsäure auf der thierischen Haut bloss mechanisch niedergeschlagen wird.

Die Eigenschaft einiger Gerbstoffe, beim Kochen mit verdünnten Säuren Traubenzucker zu bilden, hat Veranlassung gegeben, dieselben zu den Glukosiden zu rechnen.

Als solche glukosidische Gerbsäuren sind erkannt: die in der Wurzel von *Rubus villosus* erhaltene Gerbsäure, die Chinagerbsäure der echten Chinarinde, der Chinovagerbsäure der falschen Chinarinde und besonders die Kaffeegerbsäure $C_{15}H_{10}O_8$, welche durch salpetrigsäurehaltige Salpetersäure in Zucker- und Kaffeesäure gespalten wird; aus letzterer entsteht dann Oxalsäure, Brenzkatechin und Blausäure:



Man giebt daher der Kaffee-Gerbsäure folgende Konstitutionsformel:



Man unterscheidet zweierlei Arten Gerbsäuren:

1. Die durch normale physiologische Vorgänge gebildete Gerbsäure, welche vorwiegend in der Rinde, dem Holzkörper und den Wurzeln abgelagert ist.
2. Die durch pathologische Vorgänge entstandene Gerbsäure, welche nach ihrem Vorkommen in den Gallen auch Gallusgerbsäure genannt wird.

Die erstere, vorwiegend aus der Eichenborke gewonnen, findet zum Gerben des Leders Verwendung, färbt Eisenchlorid grün und liefert bei der trockenen Destillation vorwiegend Brenzkatechin, während die pathologische Gerbsäure nicht zum Gerben geeignet ist, Eisenchlorid blau färbt und bei der trockenen Destillation Pyrogallol bildet. Letztere wird unter dem Namen *Acidum tannicum* als Arzneimittel benutzt.

Zur Darstellung des gebräuchlichen Tannins zieht man 8 Thle. gepulverter Galläpfel mehrere Male mit einer Mischung von 12 Thln. Aether und 3 Thln. 90%igem Weingeist aus, schüttelt das Filtrat mit einem Drittel seines Vol. Wasser und trennt die wässrige Flüssigkeit vom Aether durch einen Scheidetrichter. Nach wiederholtem Ausschütteln des Aethers ist aller Gerbstoff vom Wasser

¹⁾ Eine andere Reaktion auf Gerbsäure ist folgende: Setzt man zu einem Tropfen Gerbsäurelösung 1 ccm $\frac{1}{100}$ Normal- (oder noch verdünntere) Jodlösung und schüttelt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit; setzt man dann einen Tropfen stark verdünnten Ammoniaks zu, so entsteht eine schön rothe Färbung.

aufgenommen, aus dem durch einfaches Abdampfen des Wassers und vollständiges Austrocknen die Gerbsäure als amorphe Masse zurückbleibt.

Die Aufgabe, ein zugleich einfaches und doch genaues Verfahren der quantitativen Bestimmung der Gerbsäure in gerbsäurehaltigen pflanzlichen Nahrungs- und Genussmitteln aufzufinden, ist noch nicht in befriedigender Weise gelöst; denn alle Verfahren leiden an dem Fehler, dass auch andere Verbindungen, welche mit den zu verwendenden Agentien ähnliche Reaktionen — Fällungen — geben, mit als Gerbsäure bestimmt werden.

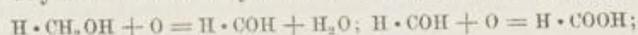
Ueber die gebräuchlichen Verfahren zur Bestimmung der Gerbsäuren, sowie über die Eigenschaften der in Nahrungs- und Genussmitteln vorkommenden Gerbsäuren vergl. die betreffenden Abschnitte: Hopfen, Thee, Kaffee, Eicheln in Bd. III.

Organische Säuren.

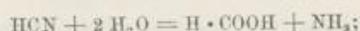
Zu der Gruppe der sogenannten stickstofffreien Extraktstoffe müssen auch die vielfach im Pflanzenreiche verbreiteten und bei Bereitung der Nahrungsmittel zum Theil verwendeten organischen Säuren, soweit sie nicht Bestandtheile der Fette, d. h. des Aetherausuges sind, gerechnet werden. Die Zahl der im Pflanzen- und Thierreich, wie auch in Nahrungsmitteln als Umwandlungserzeugnisse vorhandenen Säuren ist eine so ausserordentlich grosse, dass hier nur die hauptsächlichsten aufgeführt werden können.

1. Ameisensäure $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{H} \cdot \text{COOH}$. Dieselbe findet sich im freien Zustande in den Ameisen, den Brennstacheln mancher Insekten, den Brennhaaren der Nesseln, den Fichtennadeln, im Bienenhonig, Schweiss etc. Ausserdem entsteht dieselbe bei der Oxydation kohlenstoffreicher Verbindungen, wie z. B. des Zuckers, der Stärke und auch proteinartiger Verbindungen. Künstlich wird sie gebildet:

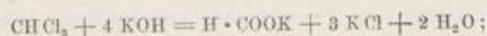
a) durch Oxydation des Methylalkohols bezw. des Formaldehyds:



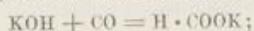
b) durch Erhitzen von Cyanwasserstoff, dem Nitril der Ameisensäure, mit Alkalien und Säuren:



c) durch Kochen von Chloroform mit alkoholischer Kalilauge:



d) durch längeres Erhitzen von Aetzkali mit Kohlenoxyd auf 100° , wobei einfach eine Zusammenlagerung der Moleküle eintritt:



ferner aus Chloral, Isocyaniden, Carbylaminen etc.; für gewöhnlich stellt man sie aus Oxalsäure durch Erhitzen mit Glycerin her.

Als Aethylester findet die Ameisensäure Verwendung zur Bereitung der künstlichen Rumessenz.

Die Ameisensäure, eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch und stark saurem Geschmack, siedet bei 90° und erstarrt unter 0° zu einer krystallinischen Masse. Sie besitzt die Eigenschaft der Aldehyde, die edlen Metalle zu Oxydul oder Metall zu reduciren, wobei sie selbst in Kohlensäure ungewandelt wird:



Auf dieser Eigenschaft beruht sowohl ihr Nachweis wie auch die quantitative Bestimmung derselben.

2. Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$. Die Essigsäure kommt frei und in Form von Salzen im Pflanzen- und Thierkörper selbst nur in verhältnissmässig ge-

ringen Mengen, doch aber vielverbreitet vor, so in dem Saft vieler Bäume, mancher Früchte, im Schweisse, in der Muskelflüssigkeit, im Harn etc., als *n*-Hexyl- und *n*-Oktylessigester im Samenöl von *Heracleum giganteum* und im Oel der Früchte von *Heracleum spondylium*.

Künstlich kann die Essigsäure ähnlich wie die Ameisensäure gewonnen werden z. B. durch Oxydation von Aethylalkohol und Acetaldehyd, durch Reduktion von Oxyessigsäure oder Glykolsäure $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ mittelst Jodwasserstoff, oder von Trichloressigsäure $\text{CCl}_3\cdot\text{COOH}$, aus Cyanmethyl und Acetonitril, aus Natriummethylat und Kohlenoxyd, Natriummethyl und Kohlendioxyd, aus Zinkmethyl $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ und Phosgen COCl_2 , durch Spaltung der ungesättigten Säuren der Oelsäurereihe, durch Verseifen von Acetessigester mit alkoholischem Kali etc.

Technisch wird die Essigsäure im Grossen aus dem durch trockne Destillation des Holzes gewonnenen Holzessig oder durch Oxydation alkoholhaltiger Flüssigkeiten in Folge der Lebensthätigkeit des Essigbildners (*Mycoderma aceti*) bis zu 6 bis 12% Essigsäure in der Flüssigkeit gewonnen, aus der durch Neutralisation mit Soda Natriumacetat hergestellt wird. Nachdem dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und durch Schmelzen entwässert ist, wird unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure die Essigsäure in fast reiner Form abdestillirt und als *Acid. acet. glac.* in den Handel gebracht.

Die wasserfreie Essigsäure bildet bei niedrigen Temperaturen eine blätterig krystallinische Masse, den sog. Eisessig, welcher bei $16,7^\circ$ zu einer scharf riechenden Flüssigkeit schmilzt, bei 20° ein spec. Gewicht von 1,0497 hat und bei 118° siedet. Dieselbe mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, jedoch in der Weise, dass im Anfange eine Kontraktion unter Zunahme des spec. Gewichtes eintritt, bis die Zusammensetzung der Lösung dem Hydrate $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ entspricht; dieses enthält 70–80% wasserfreie Säure und hat ein spec. Gewicht von 1,0748 bei 15° . Von da an nimmt bei weiterer Verdünnung das spec. Gewicht wieder ab, so dass eine 43%-ige Lösung dasselbe spec. Gewicht besitzt, wie wasserfreie Essigsäure. Der gewöhnliche Essig enthält 4–5% Essigsäure.

Näheres über Darstellung des Essigs, seine Verwendung bei Bereitung von Speisen und Untersuchung desselben siehe Abschnitt „Essig“.

Die nächstfolgende Säure, die Propionsäure oder Propansäure $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, wird ausser auf künstliche Weise durch rein chemische Vorgänge auch durch Spaltpilzgährung aus äpfelsaurem und milchsäurem Kalk gebildet und kann auf diese Weise in Nahrungsmitteln vorkommen.

3. Buttersäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Hiervon sind 2 Isomere möglich:

1. $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$	2. $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH}$
Normale Buttersäure, Aethyllessigsäure, Buttersäure oder Gährungsbuttersäure.	Isobuttersäure, Dimethyllessigsäure oder Methylpropansäure

Die normale Buttersäure kommt frei und gebunden in Pflanzen- und Thierreich vor; frei z. B. in der Fleischflüssigkeit und im Schweiss, gebunden als Glycerinester vorwiegend in der Kuhbutter, als Hexylester im Oel von *Heracleum giganteum*, als Oktylester im Oel von *Pastinaca sativa*. Sie bildet sich bei der Buttersäuregährung aus Zucker, Stärke und Milchsäure durch Bakterien besonders von *Bacillus subtilis* (im Käse etc.) und *Bacillus bovocopricus*, ferner bei der Verwesung und Oxydation von Proteinstoffen. Künstlich bzw. synthetisch wird sie aus der entsprechenden Verbindung in ähnlicher Weise wie Ameisensäure und Essigsäure gewonnen.

Die normale Buttersäure ist eine dicke, ranzig riechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und bei 163° siedet; spec. Gew. bei 20° = 0,9587. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird aus der wässerigen Lösung durch Salze ausgeschieden.

Das Calciumsalz $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ist in der Wärme schwerer in Wasser löslich als in der Kälte.

Die Isobuttersäure kommt frei im Johannisbrot (Schoten von *Ceratonia siliqua*), als Oktylester im Oel von *Pastinaca sativa*, als Aethylester im Krotonöl vor.

Sie ist der normalen Buttersäure sehr ähnlich; Siedepunkt = 155°, spec. Gew. bei 20° = 0,9490.

Ihr Calciumsalz $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ ist im Gegensatz zu dem der letzteren in heissem Wasser löslicher als in kaltem.

4. Valeriansäure. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$. Hiervon sind 4 Isomere möglich:

1. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\cdot\text{COOH}$
n-Valeriansäure, n-Propylessigsäure.
2. $(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$
Isovaleriansäure, Isopropylessigsäure, 3-Methylbutansäure.

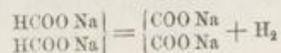
3. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{CH}\cdot\text{COOH}$
Methyläthyllessigsäure, 2-Methylbutansäure.
4. $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}\cdot\text{COOH}$
Trimethyllessigsäure, Pivalinsäure, Dimethylpropansäure.

Von diesen Valeriansäuren haben nur die Isovaleriansäure (2) und die Methyläthyllessigsäure (3) für die Nahrungsmittelchemie eine Bedeutung, insofern als ein Gemisch derselben frei und in Form von Estern im Thier- und Pflanzenreich, besonders in der Baldrianwurzel (*Valeriana officinalis*) und Angelikawurzel (*Angelica Archangelica*) vorkommt; aus letzteren kann das Säuregemisch durch Kochen mit Wasser oder Sodalösung gewonnen werden. Ein ähnliches Gemenge erhält man durch Oxydation von Gährungsamylalkohol mittelst Chromsäuregemisch. Die Methyläthyllessigsäure hat ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, ist daher, wie der entsprechende Amylalkohol (Methyläthylkarbinol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$), in zwei optisch aktiven und einer optisch inaktiven Form denkbar. Auf synthetischem Wege ist die letztere Form dargestellt worden, die mittelst der Brucinsalze — von denen das l-Salz schwer löslich ist — in die beiden optisch-aktiven Bestandtheile zerlegt werden kann. Das spec. Drehungsvermögen der Methyläthyllessigsäuren $[\alpha(D)]$ beträgt $\pm 17^{\circ}85'$. In Folge dessen ist das aus Baldrianwurzel etc. bzw. aus Gährungsamylalkohol gewonnene Säuregemisch von Isovaleriansäure und Methyläthyllessigsäure, welches die gewöhnliche officinelle Valeriansäure bildet, ebenfalls optisch aktiv.

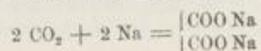
5. Oxalsäure (Kleesäure, Aethandisäure), $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = \text{HOOC}\cdot\text{COOH}$. Sie findet sich in vielen Pflanzen, besonders als Kaliumsalz in den Oxalis-, Rumex- und in Salsola-Arten, als Calciumsalz krystallinisch in vielen Pflanzenzellen z. B. im Rhabarber in solcher Menge, dass dasselbe beim Kauen ein Knirschen zwischen den Zähnen verursacht.

Synthetisch wird sie gebildet:

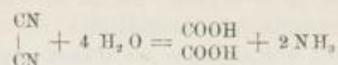
a) durch rasches Erhitzen von Ameisensaurem Natrium auf 440°:



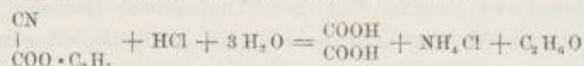
b) durch Ueberleiten von Kohlensäure über metallisches Natrium bei 350–360°:



c) aus Dicyan (Dinitril der Oxalsäure) durch Erwärmen mit Salzsäure bezw. Wasser:



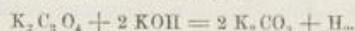
d) aus Cyankohlensäureäthylester in derselben Weise:



Die Oxalsäure bildet sich ferner durch Oxydation von Glykol $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$, Glykolsäure $\begin{array}{l} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$, Glyoxal $\begin{array}{l} \text{CHO} \\ | \\ \text{CHO} \end{array}$, Glyoxylsäure $\begin{array}{l} \text{COOH} \\ | \\ \text{CHO} \end{array}$; dann als vorletztes Oxydationserzeugniss bei der Oxydation der Kohlenhydrate wie Zucker, Stärke etc.

Technisch wird sie gewonnen durch Schmelzen von Sägespänen mit Aetzkali in eisernen Pfannen bei 200—220°; die Schmelze wird ausgelaugt, die gebildete Oxalsäure als Calciumoxalat gefällt und mit Schwefelsäure zerlegt.

Die freie Oxalsäure krystallisirt mit zwei Mol. Wasser in monoklinen Prismen, welche an trockner Luft schon bei 20° verwittern; sie löst sich in 9 Thln. Wasser von mittlerer Temperatur, leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Die wasserhaltige Oxalsäure schmilzt beim raschen Erhitzen bei 101°, die wasserfreie bei 189°; letztere krystallisirt aus starker Schwefel- und Salpetersäure. Mit konc. Schwefelsäure erhitzt, zerfällt sie in CO₂, CO und H₂O; beim raschen Erhitzen für sich allein entsteht auch Ameisensäure CH₂O₂ und CO₂. Unter dem Einfluss des Lichtes zersetzt sich eine wässrige Lösung der Oxalsäure in CO₂ und H₂O. Beim Schmelzen mit Alkalien oder Natronkalk zerfällt dieselbe in Karbonat und Wasserstoff:



Durch Salpetersäure wird die Oxalsäure nur langsam, dagegen durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung rasch zu CO₂ und H₂O oxydirt, eine Eigenschaft, die in der Maassanalyse vielfache Anwendung findet.

Zu ihrer wie umgekehrt zur Erkennung von Kalk dient die Eigenschaft, dass Oxalsäure bezw. ihre Salze mit Calciumsalzen einen Niederschlag geben, der sowohl in Wasser als verdünnter Essigsäure unlöslich ist.

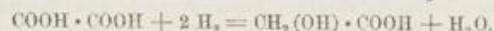
In grösseren Mengen genossen ist die Oxalsäure giftig.

6. Glykolsäure (Oxyessigsäure) CH₂(OH)·COOH. Sie findet sich in unreifen Weintrauben und in den grünen Blättern des wilden Weines (Ampelopsis hederacea) und bildet sich

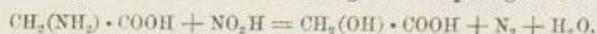
a) durch gemässigte Oxydation des Glykols mit verdünnter Salpetersäure oder Platinschwamm und Luft:



b) durch Reduktion der Oxalsäure mit Natriumamalgam:



c) aus Amidoessigsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure:



Sie entsteht ferner bei der Oxydation von Glycerin und Glukosen mit Silberoxyd.

Die Glykolsäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus Aceton; die Krystalle schmelzen bei 80°.

7. Milchsäure C₃H₆O₃. Von der Milchsäure unterscheidet man mehrere Isomere:

1. $\text{CH}_3 \cdot \overset{*}{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$
 Aethylidenmilchsäure oder Gährungs-
 Milchsäure
 oder (d- + l-) Milchsäure, α -Oxypropionsäure
 d-Milchsäure oder Fleisch-
 milchsäure, Paramilchsäure.

2. $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$
 Aethylenmilchsäure oder Hydrakrylsäure oder
 β -Oxypropionsäure.

Für die Nahrungsmittelchemie hat vorwiegend nur die Aethyliden- oder (d- + l-) Gährungs-Milchsäure mit der rechtsdrehenden Fleischmilchsäure Bedeutung. Die Aethylenmilchsäure soll zwar auch spurenweise im Fleisch bezw. Fleischextrakt vorkommen, indess hat sie mit der l-Milchsäure vorwiegend nur theoretisches Interesse.

Die Gährungs- oder (d- + l-) Milchsäure entsteht unter dem Einfluss des Milchsäurebacillus, *Bacillus acidi lactici*, bei der Gährung von Milhzucker, Rohrzucker, Gummi und Stärke, indem man den Lösungen der Kohlenhydrate, faulenden Käse und, weil die freie Milchsäure die Entwicklung des Bacillus beeinträchtigt, zur Neutralisation der Säure Calcium- oder Zinkcarbonat zusetzt. Die auf diese Weise erhaltenen schwer löslichen milchsauren Salze werden durch Schwefelsäure zersetzt. Dauert die Gährung sehr lange, so geht die Milchsäuregährung in Buttersäuregährung über, indem sich aus dem unlöslichen milchsauren Calcium lösliches n-buttersaures Calcium bildet. Die Gährungs- oder (d- + l-) Milchsäure findet sich in der sauren Milch, im Sauerkraut, in sauren Gurken, im Bier, Wein, ferner im Magensaft.

Künstlich kann sie erhalten werden aus α -Propylenglykol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$) durch Oxydation mit Platinschwarz, aus α -Chlorpropionsäure ($\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_2$), aus Brenztraubensäure ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$) durch nascirenden Wasserstoff, aus α -Amidopropionsäure oder Alanin ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$) durch salpetrige Säure, aus Aethylaldehyd, Blausäure und Isoäpfelsäure [$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$] durch Erhitzen auf 140° .

Die Gährungsmilchsäure bildet einen in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Syrup; sie ist l-basisch und 2-werthig, sowie optisch-inaktiv. Sie enthält ein (oben mit Sternchen bezeichnetes) asymmetrisches Kohlenstoffatom. Lässt man in der Lösung eines inaktiven milchsauren Salzes (z. B. Ammoniumlaktat) *Penicillium glaucum* wachsen, so bleibt die rechtsdrehende Modifikation, die Rechts- (d-) oder Para- oder Fleischmilchsäure übrig; die linksdrehende (l-) Modifikation enthält man bei der Spaltung einer Rohrzuckerlösung durch den *Bacillus acidi laevolactici*. Auch lässt sich die (d- + l-) Gährungsmilchsäure mittelst Strychnin in die beiden Bestandtheile, die Rechts- und Linksmilchsäure zerlegen.

Die rechtsdrehende (d-) Milchsäure oder Fleischmilchsäure [$\alpha^{(D)} = +3,5^\circ$] kommt in den thierischen Flüssigkeiten, besonders im Muskelfleisch vor und lässt sich am bequemsten aus dem v. Liebig'schen Fleischextrakt gewinnen.

8. Malonsäure (Propandisäure) $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$. Sie findet sich als Calciumsalz in den Zuckerrüben, und entsteht bei der Oxydation der Aepfelsäure ($\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$) durch Kaliumbichromat, oder von Quercit (S. 164), Propylen ($\text{CH}_3 - \text{CH} : \text{CH}_2$) oder Allylen ($\text{CH}_2 : \text{C} : \text{CH}$) durch Kaliumpermanganat und auf sonstige synthetische Weise.

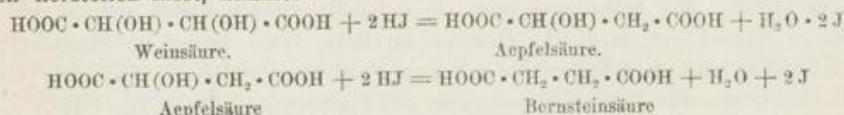
¹⁾ Dieses ist die höchste beobachtete Rechtsdrehung; diese nimmt mit der Bildung des Esteranhydrids $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ in der wässrigen Lösung allmählich ab und geht schliesslich sogar in Linksdrehung über.

Die Malonsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; sie krystallisirt in triklinen Tafeln, die bei 132° schmelzen; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt sie in Essigsäure und Kohlensäure.

9. Fumarsäure $C_2H_2 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$, kommt frei in *Fumaria officinalis*, isländischem Moos, und einigen Pilzen vor; über ihre Beziehungen zur Aepfelsäure vergl. diese; sie bildet sich auch aus Monobrom- bzw. Monochlorbernsteinsäure durch Kochen ihrer wässerigen Lösungen, aus Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure mit Jodkalium.

Die Fumarsäure ist in kaltem Wasser schwer löslich; aus heissem Wasser krystallisirt sie in kleinen weissen Nadeln; sie sublimirt gegen 200° und zerfällt bei höherer Temperatur theilweise in Maleinsäureanhydrid und Wasser.

10. Bernsteinsäure $C_4H_6O_4 = HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (gewöhnliche oder Aethylenbernsteinsäure) zum Unterschiede von der isomeren Methylbernsteinsäure oder Isobernsteinsäure $CH_3CH(COOH)_2$. Die Aethylenbernsteinsäure kommt fertig gebildet im Bernstein, ferner in einigen Braunkohlen, Harzen, Terpentinölen und in thierischen Säften vor. Sie entsteht bei der Oxydation der Fette, bei der alkoholischen Gährung und beim Gähren von äpfelsaurem Calcium und weinsauerm Ammon. Die Beziehungen zwischen Bernsteinsäure, Aepfel- und Weinsäure treten auch dadurch zu Tage, dass sich die erste durch Reduktion mittelst Jodwasserstoff aus den beiden letzten herstellen lässt, nämlich:



Umgekehrt lässt sich die Bernsteinsäure durch schwache Oxydationsmittel in Aepfel-, und diese in Weinsäure überführen. Ueber sonstige synthetische Bildungsweisen vergl. die Lehrbücher der Chemie.

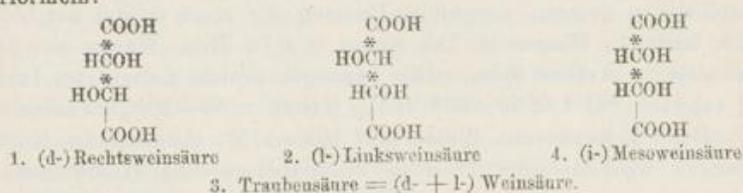
Die Bernsteinsäure krystallisirt in monoklinen Prismen, die bei 185° schmelzen; sie destillirt bei 235° unter Zersetzung in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid. Sie löst sich in 20 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und besitzt einen schwach sauren, unangenehmen Geschmack. Sie giebt mit Ferrisalzen einen röthlich-braunen Niederschlag von basisch bernsteinsauerm Eisenoxyd, welche Eigenschaft zu ihrer Erkennung wie zur Trennung von Eisen und Aluminium dient.

11. Aepfelsäure (Oxäthylenbernsteinsäure) $C_4H_6O_5$ oder $HOOC \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Sie besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, kann daher in 3 Modifikationen vorkommen als Rechts- (d-), Links- (l-) und inaktive (d- + l-) Aepfelsäure. Von diesen kommt die linksdrehende Aepfelsäure im freien Zustande vor in den unreifen Aepfeln, Weintrauben, Stachel- und Johannisbeeren, in den Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*), in den Beeren des Sauerdorns (*Berberis vulgaris*), des Sanddornes (*Hippophaë rhamnoides*) etc., als saures Calciumsalz in den Blättern des Tabaks, als saures Kaliumsalz in den Blättern und Stengeln des Rhabarbers. Sie wird meistens aus den Vogelbeeren durch Darstellung ihrer Calciumsalze oder nach Neutralisation des Saftes mit Kaliumcarbonat durch Füllen mit Bleinitrat und Zerlegen des äpfelsauren Bleies mit Schwefelwasserstoff dargestellt.

Diese, die gewöhnliche Aepfelsäure bildet zerfliessliche, aus feinen Nadeln bestehende Krystalldrusen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether lösen und gegen 100° schmelzen. Beim Erhitzen auf 100° entstehen Anhydrosäuren, bei 140—150° vorwiegend Fumarsäure (über ihre Beziehungen zur Bernsteinsäure vergl. vorstehend). Das neutrale Calciumsalz $CaC_4H_4O_5 + H_2O$ ist schwer löslich, das saure Salz $Ca(C_4H_4O_5)_2 + 6H_2O$ ist leicht löslich in warmem, schwer löslich in kaltem Wasser.

Die inaktive (d-+l-) Aepfelsäure erhält man aus der inaktiven Traubensäure, (d-+l-) Weinsäure, durch Reduktion (siehe vorstehend) und diese lässt sich mit Hilfe der Cinchoninsalze in Rechts- und Linkswinsäure spalten; ebenso kann man die Rechtsäpfelsäure aus Rechtsweinsäure mit Jodwasserstoff und aus Rechtsasparagin (S. 75) mit salpetriger Säure, die Linksäpfelsäure aus l-Asparagin oder l-Asparaginsäure darstellen. Die beiden optisch-aktiven Aepfelsäuren lassen sich in Chlorbernsäuren mittelst Phosphorpentachlorid und durch Behandeln der letzteren mit feuchtem Silberoxyd in einander überführen.

12. Weinsäure $C_4H_6O_6 = HOOC \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot COOH$ (Dioxyäthylbernsäure). Die Weinsäure hat zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, tritt daher, weil mit denselben gleiche Atomgruppen in Bindung sind, in 4 Modifikationen auf nämlich als 1. Rechts-(d-) oder gewöhnliche Weinsäure, 2. als Links-(l-) Weinsäure, 3. als (d-+l-) Weinsäure oder Traubensäure oder Paraweinsäure, spaltbar in Rechts- und Linkswinsäure, 4. als optisch inaktive und nicht spaltbare Mesoweinsäure oder Antiweinsäure oder (i-) Weinsäure. Man giebt diesen Weinsäuren folgende Strukturformeln:



Von diesen Weinsäuren kommen natürlich nur die Traubensäure und die Rechtsweinsäure oder gewöhnliche Weinsäure vor; die Links- und Mesoweinsäure werden nur auf künstliche Weise gewonnen.

a) Traubensäure oder (d-+l-) Weinsäure $C_4H_6O_6 + H_2O$. Sie findet sich zuweilen neben der gewöhnlichen Rechtsweinsäure im Traubensaft und wird bei der Darstellung der letzteren gebildet, wenn Weinsteinlösungen über freiem Feuer besonders bei Gegenwart von Thonerde eingedampft werden.

Sie entsteht ferner bei der Oxydation von Mannit, Dulcit und Schleimsäure mittelst Salpetersäure oder von Fumarsäure und Sorbinsäure mittelst Kaliumpermanganat. Auch erhält man sie synthetisch aus isodibrombernsäurem und dibrombernsäurem Silber beim Kochen mit Wasser, neben Mesoweinsäure aus Glyoxal $CHO \cdot CHO$ durch Behandeln mit Blausäure und Salzsäure, und sonstwie.

Die Traubensäure krystallisiert in rhombischen Prismen, die in trockener Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur verwittern; sie ist in Wasser schwerer löslich als die gewöhnliche Weinsäure. Ihre Salze, Racemate genannt, sind denen der Weinsäure sehr ähnlich, zeigen aber keine hemiedrischen Flächen. Sie ist optisch inaktiv; um sie in ihre optisch aktiven Formen zu zerlegen, lässt man nach Pasteur's Vorgange in einer Traubenzuckerlösung *Penicillium glaucum* wachsen, wodurch die Rechtsweinsäure zerstört wird, die Linkswinsäure übrig bleibt. Oder man verwendet zur Trennung Lösungen von Salzen der Traubensäure; aus einer Lösung von traubensaurem Cinchonin krystallisiert zuerst das linkswinsäure Cinchonin, aus der von traubensaurem Chinicin zuerst das rechtswinsäure Chinicin aus.

Lässt man ferner eine Lösung von traubensaurem Natrium-Ammonium unterhalb $+28^\circ$ krystallisieren, so scheiden sich grosse rhombische Krystalle mit rechts- und

Sie ist frei in den Früchten der Citrone (*Citrus medica*) und Orange (*C. aurantium*), mit Aepfelsäure gemischt in den Johannis- und Stachelbeeren, als citronensaures Kalium oder Calcium im Milchsaft von *Lactuca sativa*, Gartenlattich, Kopfsalat etc. enthalten. In geringer Menge kommt dieselbe auch als normaler Bestandtheil in der Kuhmilch vor.

Behufs Darstellung scheidet man sie aus Citronensaft durch Calciumcarbonat als unlösliches citronensaures Calcium ab und zerlegt letzteres mit verdünnter Schwefelsäure. Oder man lässt Glukose-Lösungen durch *Citromyces Pfefferianus* und glaber vergähren, welche Pilze aus Zucker Citronensäure zu erzeugen vermögen.

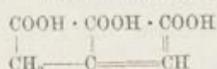
Synthetisch kann sie aus Dichloraceton $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure, durch Ueberführung der gebildeten Dichloracetonsäure $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ mittelst Cyankalium in das Dicyanid und durch Verseifen des letzteren mit Salzsäure dargestellt werden. Die Citronensäure bildet verwitternde Krystalle, die wasserfrei bei 153° schmelzen, ist stechend sauer, löslich in 4 Thln. Wasser, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether.

Zur Erkennung der Citronensäure benutzt man das Calciumsalz, welches bei mässiger Koncentration in kaltem Wasser löslich, in heissem dagegen unlöslich ist. Es entsteht nämlich auf Zusatz von soviel Kalkwasser zu einer Lösung von Citronensäure oder ihrer Salze, dass dieselbe alkalisch reagirt, in der Kälte keine Trübung, während beim Kochen ein Niederschlag von Calciumcitrat entsteht, welches sich beim Erkalten oft vollständig wieder auflöst.

Chlorcalcium giebt mit Citronensäure keine Fällung. Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich nur in concentrirten Flüssigkeiten Calciumcitrat aus, während in verdünnteren Lösungen erst beim Kochen eine Trübung bezw. ein Niederschlag erfolgt.

Mit Kali bildet die Citronensäure keine unlösliche Verbindung — ein sicheres Unterscheidungsmerkmal von Weinsäure.

Durch Erhitzen auf 175° geht die Citronensäure in Akonitsäure



über. Diese Säure findet man ebenfalls in verschiedenen Pflanzen wie im Eisenhut (*Aconitum Napellus*), in *Equisetum fluviatile*, im Zuckerrohr, in der Runkelrübe.

In Vorstehendem habe ich eine gedrängte Uebersicht über die hauptsächlichsten Stoffe gegeben, welche wir bei der üblichen Analyse bis jetzt unter dem Namen „stickstofffreie Extraktstoffe“ zusammenfassen. Sie sind nicht nur sehr verschiedenartiger Natur, sondern zum grossen Theil uns kaum dem Namen nach bekannt. Man sieht daraus, wie weit unsere heutige Nahrungsmittel-Analyse noch davon entfernt ist, die einzelnen Bestandtheile der Nahrungs- und Genussmittel zu einem befriedigenden und klaren Ausdruck zu bringen.

Cellulose und sog. Holz- oder Rohfaser.

Unter dieser Bezeichnung fasst man eine vierte Gruppe von organischen Stoffen in den Pflanzen zusammen, welche unlöslich in Wasser und den üblichen Lösungsmitteln sind, daher nicht zu den stickstofffreien Extraktstoffen gerechnet werden, deren Hauptbestandtheil aber, die „Cellulose“ ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$), als Anhydrid der d-Glukose zur Stärke-Gruppe gehört oder doch dieser nahe steht.