

ab, und wäscht gut aus, so besteht derselbe keineswegs aus reinem Eisenoxyd, sondern ist stark oxydulhaltig. In Salzsäure gelöst, giebt er mit rothem Blutlaugensalz eine reichliche blaue Fällung. Die Bestimmung kann demnach nicht richtig sein, sondern muss nothwendig zu hohe Resultate ergeben.

Wird eine mit Salzsäure stark angesäuerte Safraninlösung von bekanntem Gehalt zum Sieden erhitzt, und unter Ausschluss des Luftsaauerstoffs allmählich mit einer titrirten Zinnchlorürlösung versetzt, so verbraucht man bis zur eintretenden Entfärbung ziemlich genau 1 Mol. Zinnchlorür für jedes Molekül Safranin. Das Safranin addirt somit, wie alle bis jetzt in dieser Hinsicht studirten Farbstoffe beim Uebergang in die Leukobase nur 2 Atome Wasserstoff.

Was schliesslich die von mir für das Safranin aufgestellte Constitutionsformel betrifft, so liesse sich dieselbe allenfalls auch der Formel $C_{18}H_{14}N_4$ anpassen. Da es mir bis jetzt jedoch in keiner Weise gelungen ist, das Phenosafranin aus Triphenylamin darzustellen, ist es wohl besser, bis zur Beschaffung weiterer Thatsachen, auf eine Constitutionsformel für das Safranin zu verzichten. Ich setze diese Arbeiten weiter fort, und hoffe demnächst darüber berichten zu können.

Wiesbaden. Organisches Laboratorium von Dr. C. Schmitt.

64. F. W. Dafert: Ueber die Bildung des Mannits aus Dextrose und Laevulose.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

C. Scheibler hat in jüngster Zeit¹⁾ mitgetheilt, dass er auf Grund verschiedener Beobachtungen die Entstehung des Mannits aus Dextrose und Laevulose durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Rechnung eines sekundären Processes setzt und reservirte sich unter einem das diesbezügliche Arbeitsgebiet. Um Collisionen, die zwar nicht wahrscheinlich, aber immerhin möglich sind, zu vermeiden, erlaube ich mir schon heute über eine Reihe von Versuchen zu berichten, welche ich bei Gelegenheit einer grösseren, demnächst zu publicirenden Arbeit über die Oxydationsprodukte des Mannits im Laboratorium Prof. Soxhlet's in München angestellt habe, und welche mich bezüglich der Dextrose zur gleichen Ansicht führten, welche C. Scheibler an angezogener Stelle vertritt.

¹⁾ C. Scheibler, diese Berichte XVI, 3010.

Ich bin zu derselben gerade auf entgegengesetztem Wege, durch Studium der Oxydationsprodukte des Mannits gelangt.

Die Produkte dieser Oxydation sind, wie ich zeigen werde, je nach der Art des Oxydationsmittels, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur:

Kohlensäure, Wasser, Ameisensäure, Mannitsäure, Zuckersäure, inaktive Weinsäure und wahrscheinlich auch Glycolsäure.

Ausserdem erhält man bei vorsichtigem Verfahren stets, und zwar habe ich dies bei Platinmoor, übermangansaurem Kalium und Saperter-säure constatirt, ein Produkt, welches mit dem von Gorup-Besanez im erstgenannten Falle beobachteten¹⁾ Gemenge eines gährungsfähigen Zuckers und eines mannitanartigen Körpers identisch ist. Ich habe diese beiden Oxydationsprodukte näher untersucht und bin zu folgenden Resultaten gelangt:

1. Die sogenannte Mannitose gehört ihrem ganzen Verhalten nach zur Gruppe der Glucosen.

2. Die Mannitose ist nicht, wie Gorup-Besanez angiebt, vom Traubenzucker nur durch die optische Inaktivität verschieden, sondern ganz bestimmt durch ihr Verhalten gegen Salzsäure, Schwefelsäure, Fehling'sche und Knapp'sche Lösung, wie aus der folgenden vergleichenden Zusammenstellung hervorgeht (siehe Seite 229):

Die Aehnlichkeit zwischen Laevulose und Mannitose ist so auffallend, dass ich nicht zögern würde, sie für identisch zu erklären, wenn es mir gelungen wäre, die erstere in einer deutlich optisch aktiven Form zu erhalten. Der beigemengte Körper ist eine Substanz, deren Verhalten nach keiner Richtung hin charakteristisch ist (ein fade schmeckender, Fehling'sche Lösung nicht reduzierender, nicht vergärbbarer, optisch inaktiver (?) Syrup), es sei denn, dass man in ihrer Reaktionsunfähigkeit eine Aehnlichkeit mit Mannitan, Dextran und dergleichen noch so gut als unbekanntem Verbindungen findet. Dextrose oder einen dextroseartigen Körper habe ich nie beobachten können. Mit Natriumamalgam behandelt, bildet sich aus diesem Gemenge wieder Mannit, was mich zu dem Schlusse führte: Es könne durchaus nicht die Folge einer unter ungünstigen und ungeeigneten Umständen vorgenommenen Oxydation sein, dass man aus demselben Mannit, welcher aus Dextrose durch Reduktion entsteht, nicht auch durch Oxydation wieder Dextrose sollte erhalten können, wenn die gegebenen Bedingungen sogar die Existenz der leichtveränderlichen, laevuloseartigen Mannitose gestatten, d. h. dass nicht aus Dextrose, sondern aus einem sekundären Produkt, vielleicht aus dem bei-

¹⁾ Gorup-Besanez, Ann. Chem. Pharm. 118, p. 257.

| Eigenschaften | Dextrose. | Lävulose. | Mannitose. |
|--|--|--|--|
| Verhältniss des Reduktionsvermögens gegen Fehling'sche und Knapp'sche Lösung ¹⁾ | 1 : 1 | 1 : 1.10 | 1 : 1.17. |
| Löslichkeit in Alkohol | schwer löslich | leicht löslich | leicht löslich. |
| Einfluss von HCl ²⁾ | beständig | wird zerstört | wird zerstört. |
| Einfluss von SO ₄ H ₂ (vgl. Ann. Chem. Pharm. 175, 181) | — | Ameisensäure | Ameisensäure. |
| Einfluss von SO ₄ H ₂ und MnO ₂ | Ameisensäure | Ameisensäure | Ameisensäure. |
| Verbindungen mit Basen | beständig, mit alkoholischem KOH, Baryt- lösung, wenig Kalklösung und Weingeist Niederschläge | Leicht veränderliche Niederschläge mit KOH, Baryt- und Kalkwasser nach Zusatz von Weingeist; die feste Kalkverbindung der Lävulose ist aus der Mannitose noch nicht erhalten worden. | |
| Optisches Verhalten | rechts drehend | linksdrehend | scheinbar inaktiv oder schwach linksdrehend ³⁾ . |

¹⁾ Das Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung = 1 gesetzt. Das Reduktionsvermögen gegen Sachsse'sche Lösung ist noch nicht ermittelt.

²⁾ Unter gleichen von E. Sieben festgestellten, noch nicht publicirten Bedingungen in ca. 1 procentiger Lösung.

³⁾ Noch nicht genau festgestellt.

gemengten Körper, der, wie schon Goup-Besanez angiebt, entweder die Formel $C_6H_{10}O_5$ oder $C_6H_{12}O_5$ oder dergleichen hat, durch Natriumamalgam Mannit gebildet wird. Neuerliche Oxydation dieser zwei Substanzen vermindert das Reduktionsvermögen, weshalb sie auch nicht gut Zwischenprodukte von Mannit und Dextrose sein können.

Aus obigem ergibt sich weiter, dass man für die Laevulose denselben Schluss noch nicht ziehen kann, da die Eventualität einer physikalischen Isomerie resp. Identität der Mannitose mit dieser Zuckerart nicht ausgeschlossen ist. Da es mir erst vor Kurzem gelungen ist, einen Weg zur Abscheidung der Mannitose und ihre Trennung von der indifferenten Beimengung zu finden (mit Hilfe einer Kalkverbindung derselben, welche durch Weingeist aus dem Filtrate des bei niederer Temperatur mit dem Zuckersyrup digerirten Kalkbreies abgeschieden wird), kann ich die letztere Frage zur Stunde noch nicht beantworten.

Indem ich mir die vorliegenden, noch nicht zur Publikation bestimmt gewesen Daten schon heute mitzuthemen erlaubte, bitte ich gleichzeitig, mir die fernere Ausarbeitung des betretenen Gebietes überlassen zu wollen.

Poppelsdorf-Bonn a/Rh., im Januar 1884.

Laboratorium der Versuchsstation der kgl. landw. Akademie.

65. M. v. Pettenkofer, Adolf Baeyer und Clemens Zimmermann: Ueber die Reinigung des Liebig-Denkmal in München.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Dienstag den 6. November 1883 verbreitete sich in München die Nachricht, dass das erst im August desselben Jahres enthüllte Liebig-Denkmal am Maximiliansplatze, ein Meisterwerk der Bildhauerkunst, durch ruchlose Hände geschändet worden sei. Das Monument war durch eine sehr grosse Anzahl von Flecken und Streifen im höchsten Grade entstellt. Da man zuerst glaubte, dieselben seien durch Bewerfen der Statue mit Strassenkoth u. s. w. hervorgerufen worden, so liess die zuständige Behörde durch Arbeiter versuchen, das Denkmal durch Waschen mit Wasser zu reinigen; allein diese überzeugten sich bald von der Nutzlosigkeit einer solchen Procedur, indem es ihnen nur gelang, die auf den Flecken liegende Substanzkruste zu entfernen, wodurch sie leider der später berufenen Commission von Sachverständigen das passendste Untersuchungsmaterial raubten. Auf Veranlassung des Magistrates traten nun Freitag den 9. November die Verfasser