

gerührt und innig gemischt werden. Den Koksverbrauch beim Brennen der Zementklinker, der ursprünglich 70 kg auf das Faß Zement betrug, verringerte er, und an Stelle der ursprünglich fast ausschließlichen Handarbeit wandte er immer mehr Maschinenarbeit an. Wenn auch das Vorurteil der Kundschaft gegenüber dem deutschen Erzeugnis erst gebrochen werden mußte, und wenn die unerwarteten Schwierigkeiten, die die bisher unerklärt gebliebene Umwandlung des früher schnell abbindenden Zementes in einen „Langsambinder“ machte, erst überwunden werden mußte, so blühte doch das Unternehmen in den 60er Jahren mächtig auf und gab Veranlassung dazu, daß an vielen Orten in Deutschland und auf dem Kontinent Zementfabriken nach Stettiner Muster entstanden.

Die älteste Portlandzementfabrik ist aber nicht müßig geblieben, sondern ist in jeder Beziehung bestrebt gewesen, die eigenen Erfahrungen und die verwandter Industrien in ihrem Betriebe zu verwerten. Die Zementziegel wurden nicht mehr mit der Hand gestrichen, sondern mit Ziegelpressen; zum Trocknen der Ziegel wurde die Abhitze der Öfen verwendet. Im Jahre 1868 wurden von Hoffmann die ersten Ringöfen für Zement an Stelle der alten Schachtöfen in Zülchow gebaut und nach Überwindung vieler Schwierigkeiten in Gang gesetzt. Die Mühlenarbeit wurde erleichtert durch die Einführung von Steinbrechern, und in den 90er Jahren wurden schließlich die Mahlgänge vollständig ausgeschaltet und durch Griffinmühlen ersetzt. Auch die Ringöfen wurden in den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts verdrängt durch die Etagenöfen von Dietzsch, welche sich für die Erzeugung der hohen Zementbrenntemperatur geeigneter erwiesen. Vorbildlich ist die Zülchower Fabrik gewesen durch Beseitigung des Staubes in der Mühle und im Packraum. Der feine Zementstaub war in den ersten Jahrzehnten der Fabrikation ein Grund zu dauernder Belästigung und Schädigung der Arbeiter und zur Abnutzung der Maschinenlager. Durch geschickt angelegte Saugvorrichtungen gelang es, nicht nur in den Mühlen, sondern, was noch erheblich schwieriger war, bei dem Füllen der Fässer den Staub vollständig abzufangen, anzusammeln und als wertvolles Material dem Betriebe wieder zuzuführen. In großherziger Weise verzichtete die Fabrik auf die Patentierung der hierzu ersonnenen Vorrichtungen. Sie machte vielmehr ihre Erfindung zugunsten der Arbeiter in den Zementfabriken der gesamten Konkurrenz zugänglich. Ein besonderes Verdienst Dr. Delbrücks

war es, daß er durch den von ihm ins Leben gerufenen Verein Deutscher Portlandzementfabrikanten und die von diesem Verein geschaffenen Normen für eine gleichmäßige gute Qualität des deutschen Portlandzementes sorgte; auch die Erfindung der ersten für die Untersuchung von Portlandzement geeigneten Vorrichtungen und Apparate ist Delbrücks Verdienst.

Die beiden Männer, welche in jahrzehntelanger Arbeit ihre eigene Fabrik und die gesamte deutsche Industrie so mächtig gefördert haben, weilen nicht mehr unter den Lebenden. Lossius ist im Jahre 1886 durch Jonas, und dieser im Jahre 1905 durch H. Kirsch ersetzt worden. An Stelle von Delbrück trat im Jahre 1893 Dr. K. Goslich, der in der Fabrik seit dem Jahre 1876 als Betriebschemiker wirkte. Der alte Geist aber ist trotz aller durch die Überproduktion in Zement erwachsenen Schwierigkeiten in der Zülchower Fabrik geblieben, ein Geist, der sich auch dadurch kund gibt, daß in den 50 Jahren des Bestehens der Fabrik nur einmal ein partieller Streik, und auch dieser nur wegen gekränkten Ehrgefühles der zumftmäßigen Böttcher, vorgekommen ist. Seit dem Jahre 1890 hat die Fabrik einen Arbeiterausschuß, mit welchem die Direktion alle wichtigeren Angelegenheiten, die die Arbeiter irgendwie betreffen, berät und beschließt. Gegenüber den Versuchen der neueren Zeit, unter dem Namen Portlandzement andere Produkte in den Handel zu bringen, hält die Fabrikleitung unerschütterlich fest an den letzten Worten, die Dr. Delbrück zu dem jetzigen technischen Direktor gesprochen hat: „Lassen Sie sich nicht irre machen und halten Sie mir unsere Qualität hoch“. R.

Umwandlung der Dextrose in Lävulose u. Nachweis der Lävulose.¹⁾

Von H. Ost, Hannover.

(Eingeg. d. 29./6. 1905.)

Wenn man Stärke mit Malz verzuckert und die entstandenen Maltosesirupe mit starkem Alkohol auszieht, so findet man in den leicht löslichen Fraktionen regelmäßige Dextrose und Lävulose; letztere verrät sich durch ihr niedriges Drehungsvermögen und durch die Bräunung und Säuerung beim Eindampfen. Diese Lävulose kann, wie die Dextrose, aus dem Malze stammen, denn

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Bremen am 17./6. 1905.

im Malze sind beide Monosaccharide und Saccharose wiederholt nachgewiesen worden; nach Brown und Morris vermag der wachsende Keimling Maltose in Saccharose umzusetzen²⁾.

Dieselben niedrig polarisierenden Monosaccharide können auch bei der Verzuckerung der Stärke mit Säuren entstehen.

Dierssen³⁾ isolierte bei seiner Stärkehydrolyse durch Oxalsäure Produkte von $[\alpha]_D + 23^\circ$, mit einem Reduktionsvermögen von 86 % (Dextrose = 100); nach weiterer Abscheidung kristallisierender Dextrose ging die Drehung der in Alkoholäther löslichen Anteile bis $[\alpha]_D + 4^\circ$ herunter. Dierssen hält sein Produkt für ein Gemenge von Dextrose und Lävulose und meint, daß Lävulose möglicherweise ein normales Abbauprodukt der Stärke sei. Die nähere Untersuchung hat gezeigt, daß hier in der Tat Lävulose vorliegt, daß sie aber nicht primär aus Stärke, sondern sekundär durch Einwirkung der Säure auf Dextrose entsteht. Es war das nicht zu erwarten, da Lävulose gegen Säuren, wenigstens gegen warme, sehr unbeständig ist und im käuflichen Stärkezucker nicht vorzukommen scheint.

Reichlich erhielt ich Lävulose aus Dextrose durch längere Einwirkung starker kalter Schwefelsäure. 1,1 kg kristallisierte (= 1 kg wasserfreie) Dextrose wurde in einem Gemisch von 2 l Wasser und 1 l konz. Schwefelsäure kalt gelöst und 4 Monate bei Zimmertemperatur hingestellt; alsdann wurde die braune Flüssigkeit mit reinem Calciumcarbonat neutralisiert, filtriert und bei mäßiger Temperatur eingedampft. Unterwirft man diese Lösung einer Gärung mit Bierhefe, so bleibt von Zuckerarten nur die unvergärbare Isomaltose E. Fischers übrig, die, wie ich früher gezeigt habe, auf diese Weise in beträchtlicher Menge, leider nur in Sirupform, zu erhalten ist⁴⁾. Unterbleibt aber die Gärung, und wird die Lösung vorsichtig zum dicken Sirup eingengt, so kristallisiert zunächst sehr viel unveränderte Dextrose aus, und die davon getrennten Muttersirupe besitzen eine weit unter $[\alpha]_D + 50^\circ$ liegendes Drehungsvermögen. Die Zergliederung der Produkte geschieht, wie früher beschrieben⁵⁾, durch fraktioniertes Lösen in 95- bis 100 %igem Äthylalkohol, verbunden mit Kristallisation; auch hier lassen sich die Dextrosekristalle durch Waschen mit ab-

solutem Äthylalkohol glatt von den dicken Muttersirupen trennen, so daß die Trennung selbst bei kleineren Mengen ausführbar ist. Nachdem die Hauptmenge der Dextrose entfernt worden ist, wollen die Muttersirupe bald nicht mehr kristallisieren; man erzwingt aber durch wiederholtes Zerlegen mit Äthylalkohol weitere Kristallisationen; am leichtesten kristallisieren die Auszüge vom niedrigsten Drehungsvermögen, von 0° bis $[\alpha]_D + 20^\circ$, während diejenigen von über $[\alpha]_D + 30^\circ$ nur sehr langsam oder nicht mehr kristallisieren. Die Kristalle bestanden immer aus Dextrosehydrat, beim öfteren Waschen mit Methylalkohol gingen sie in voluminöses Dextroseanhydrid über. Schließlich resultierten, durch Ausziehen mit Alkoholäther, lävulosereiche Sirupe von $[\alpha]_D - 10^\circ$ und darunter. Schätzungsweise mögen aus 100 g Dextrose 20 % Isomaltose und 5 bis 10 % Lävulose entstanden sein; ca. 60 % wurden als kristallisierte Dextrose zurückgewonnen.

Der exakte Nachweis der Lävulose in unbekanntem Gemischen ist nicht ganz einfach. Von den 4 bekannten vergärbaren Monosacchariden kristallisieren Galaktose und Dextrose auch aus unreinen Sirupen leicht; noch leichter ist Mannose durch ihr schwer lösliches Phenylhydrazon zu erkennen und zu isolieren; die Lävulose dagegen kristallisiert niemals aus unreinen Sirupen, sie bildet keine isolierbaren Hydrazone, und das Osazon teilt sie mit Dextrose und Mannose. Die von Selivanoff vorgeschlagene Reaktion, Rotfärbung mit Resorcin und Salzsäure, kommt allen Ketosen zu und kann auch bei reiner Dextrose zu Täuschungen führen. Etwas sicherer ist der Nachweis der Lävulose, insonderheit neben Dextrose, nach Sieben⁶⁾. Erwärmt man ein Gemisch von gleichen Mengen reiner Dextrose und Lävulose in nicht mehr als 1 %iger Lösung, mit Salzsäure von $7\frac{1}{2}$ % Gehalt, 3 Stunden im siedenden Wasserbade, so ist die Lävulose unter Braunfärbung und Abscheidung brauner Flocken zerstört, und man findet mit Fehling'scher Lösung fast genau die Dextrose wieder. Aber das Ergebnis wechselt mit dem Mengenverhältnis von Lävulose zu Dextrose; natürlich, denn das Reduktionsvermögen der Lävulose wird nicht völlig vernichtet, und andererseits wird auch die Dextrose von der Salzsäure etwas angegriffen. Die Siebensche Reaktion kann bei der Analyse von Invertzucker, Honig und Fruchtsäften, in Verbindung mit den üblichen Zuckerbe-

²⁾ Moritz und Morris. Windisch, Handbuch der Brauwissenschaft 1893, 68.

³⁾ Diese Z. 1903, 128; 1904, 1174. — Vgl. auch Rosin, Chem.-Ztg. 1903, Ref. 172. — Erlennmeyer, J. prakt. Chem. 1905, 71, 382.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1896, 761.

⁵⁾ Diese Z. 1904, 1663.

⁶⁾ von Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, 895.

stimmungsmethoden, gute Dienste leisten, ist aber bei unbekanntem Gemengen nur mit Vorsicht zu verwenden.

Zum sicheren Nachweis der Lävulose ist ihre Abscheidung als Calciumlävulosat nach Dubrunfaut⁷⁾ erforderlich; mit 5—10 g eines an Lävulose angereicherten Sirups kommt man damit sicher zum Ziele. Man kühlt die etwa 10%ige Zuckerlösung in einer Kältemischung bis zum teilweisen Gefrieren ab und mischt auf 10 Teile Gesamtzucker etwa 6 Teile trockenes gesiebtes Kalkhydrat hinzu, unter kräftigem Durchschütteln. Eine normale Invertzuckerlösung erstarrt dann in wenigen Augenblicken zu einer steifen Masse feinsten Kriställchen des Monocalciumlävulosats; ein Überschuß an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist nicht nachteilig, es erscheint unter dem Mikroskop in runden Körnchen neben den schleimigen Nadelmassen. Meine Sirupe von $[\alpha]_D 0^\circ$ gaben noch starke, wenn auch weniger dicke Niederschläge. Es empfiehlt sich nicht, die Zuckerlösung stärker zu verdünnen, um vor der Abscheidung des Lävulosats die Lösung vom überschüssigen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ abfiltrieren zu können; die Ausbeuten an Lävulosat werden dadurch erheblich schlechter. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde wird abgesaugt, was leicht von statten geht, mit Eiswasser gewaschen, und der Niederschlag unter Zusatz von Eisstückchen durch Oxalsäure zerlegt, bis nach wiederholtem Durchschütteln eine schwach saure Reaktion stehen bleibt. Die Filtrate werden bei 50—60° abgedampft, wobei keinerlei Zersetzung eintritt, wenn die Reaktion, eventuell durch Zutropfen von Kalkwasser oder Oxalsäure, eben sauer gehalten wird. 20 g eines käuflichen Invertzuckers von Gebr. Langelütje (Meißen), mit $[\alpha]_D - 15^\circ$ und 4% Rohrzuckergehalt, liefern auf diese Weise 8 g Rohlävulose von $[\alpha]_D - 73^\circ$, also 40% Ausbeute; diese Rohlävulose zum Kristallisieren zu bringen, gelingt nicht immer; am ehesten erhält man schöne harte Prismen, wenn man den eingedickten Sirup in wenig absolutem Methylalkohol löst, mit Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt und geimpft stehen läßt; der Sirup allein kristallisiert in der Regel nicht; aus absolutem Äthylalkohol erhält man zunächst kugelige Warzen. Reine Lävulose besitzt in 10%iger Lösung bei +20° das spezifische Drehungsvermögen von etwa $[\alpha]_D - 93^\circ$ ⁸⁾. — Ein anderer käuflicher

Invertzucker (von Hattersheim) mit $[\alpha]_D + 10,3^\circ$ und 35% Rohrzuckergehalt, gab aus dem Calciumlävulosat eine Rohlävulose von nur $[\alpha]_D - 40$ bis $- 50^\circ$, sie enthielt vermutlich etwas mitgefällte Saccharose; ein alter Naturhonig lieferte eine Rohlävulose von $[\alpha]_D - 60^\circ$.

Von meinen aus Dextrose erhaltenen Produkten wurden zwei auf Calciumlävulosat verarbeitet.

A) Sirup $P_{4,5}$, von $[\alpha]_D - 0,6^\circ$, von 94% Reduktionsvermögen (Invertzucker = 100), mit Phenylhydrazin 110% Phenyl-osazon liefernd. 17,7 g Substanz gaben 3,3 g Rohlävulose von $[\alpha]_D - 66^\circ$; also 19% Ausbeute.

B) Sirup $R_{2,3}$, von $[\alpha]_D - 6^\circ$, von 87% Reduktionsvermögen und 40,3% Lävulosegehalt nach Sieben. 19,2 g Substanz gaben 5,7 g Rohlävulose von $[\alpha]_D - 63^\circ$; also 30% Ausbeute.

Beide Rohlävulosen wurden vereinigt zum Sirup eingedampft und mit wenig Methylalkohol vermischt; auch hier gelang es mit einiger Geduld, Kristalle zu erzielen.

Die Trennung der Lävulose und Dextrose mittels der Kalksalze bei 0° ist keine vollständige; während Lävulose in leidlich reinem Zustande isoliert wird, enthalten die löslichen Kalksalze neben Dextrose noch viel Lävulose, auch Spuren von Mannose und andere Produkte. Aus 20 g normalem Invertzucker von $[\alpha]_D - 15^\circ$ (s. oben) wurde aus den löslichen Kalksalzen mittels Oxalsäure ein Zuckergemisch von $[\alpha]_D + 20,7^\circ$ abgeschieden (12,4 g), daraus wurden gewonnen Dextrosekristalle (4,2 g) und Restsirupe von $[\alpha]_D + 1,8^\circ$ mit einem Reduktionsvermögen von 80% und einem Lävulosegehalt nach Sieben von 28%. Ein ganz ähnliches Gemenge gaben die löslichen Kalksalze meiner obigen Sirupe $P_{4,5}$ und $R_{2,3}$, so daß ich aus allen diesen Untersuchungen den Schluß ziehen darf, daß diese, durch Säurewirkung aus Dextrose hervorgegangenen Produkte im wesentlichen aus Lävulose und Dextrose bestehen.

In jüngster Zeit hat Neuberger als empfindlichstes Reagens auf Lävulose Methylphenylhydrazin empfohlen⁹⁾, insonderheit zu deren Nachweis neben Dextrose im Blutserum und anderen tierischen Säften. Nach Neuberger soll Methylphenylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{N}.\text{NH}_2$, wie alle sekundären unsymmetrischen Hydrazine, nur mit den Ketosen Osazone bilden, nicht aber mit den Aldosen. Ofner¹⁰⁾ hat diese Angabe nicht bestätigt gefunden, vielmehr auch aus Dex-

⁷⁾ von Lippmann, S. 881.

⁸⁾ In der neuesten Auflage der Organischen Chemie von Richter-Anschütz 1903, 659 findet sich die schon vor 10 Jahren berichtigte Zahl $[\alpha]_D - 71,4^\circ$.

⁹⁾ Berl. Berichte 1902, 960.

¹⁰⁾ Berl. Berichte 1904, 2623, 3362, 4399, 4616.

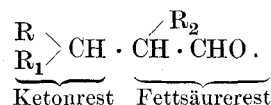
nur in Spuren nachzuweisen, und ob der Vorgang umkehrbar ist, muß durch weitere Versuche geprüft werden. Wahrscheinlich spielt diese Umlagerung im Pflanzenreiche eine Rolle; die Zu- und Abnahme der Dextrose bzw. Lävulose in den Fruchtsäften wird nicht bloß durch Enzyme, sondern auch durch den Säuregehalt der Säfte beeinflußt werden.

Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Öle und Riechstoffe im Jahre 1904.

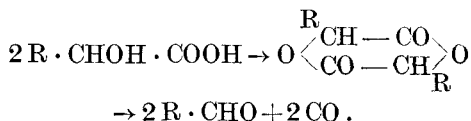
Von F. ROCHUSSEN.

(Schluß von S. 1134.)

Entsprechend der Bedeutung der Aldehyde für die Riechstofftechnik sind die synthetischen Methoden zu ihrer Gewinnung im Berichtsjahr wesentlich erweitert worden; eine Reihe von Verfahren, die auf technische Verwendung Anspruch erheben, ist oben kurz erwähnt worden. Neuerdings benutzt man als Ausgangsmaterial Derivate der Ameisensäure, wie Orthoameisenester (Tschitschibabin⁵¹), Bodroux⁵²), Ameisenester (Gattermann und Maffezolli⁵³), Formamid und alkylsubstituierte Formamide (Béhal und Sommelet⁵⁴) die mit Grignardschen Organomagnesiumverbindungen in Reaktion gebracht werden. Darzens⁵⁵) kondensierte Ketone mit α -Halogenfettsäureestern und gelangte nach Spaltung der entstandenen α -Oxyakrylsäureester zu Aldehyden der Formel



Blaise⁵⁶) ging von den Laktiden von α -Oxysäuren aus, die bei der trockenen Destillation in Kohlenoxyd und Aldehyd zerfallen sollen nach dem Schema:



Vom Piperonal (Heliotropin) ausgehend, stellte Mameli⁵⁷) durch Behandlung

⁵¹) Berl. Berichte **37**, 286 (1904).
⁵²) Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 92, 700 (1904).

⁵³) Berl. Berichte **36**, 4152 (1903).

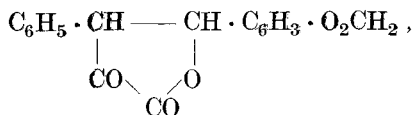
⁵⁴) Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 89 (1904).

⁵⁵) Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 1214 (1904).

⁵⁶) Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 697 (1904).

⁵⁷) Atti R. Acc. d. Linc. (5) **13**, II, 315 (1904). — Nach Chem. Centralbl. 1904, II, 1567.

mit Alkylmagnesiumhaloiden sekundäre Alkohole der allgemeinen Formel $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{R}$ dar, und Erlenyeyer und Braun⁵⁸) kondensierten Piperonal bzw. Zimtaldehyd mit Phenylbrenztraubensäure zu Oxolaktonen



ausgezeichnet durch ihre Umsetzungsfähigkeit.

Nach Lerat⁵⁹) geht Vanillin durch die Oxydasen des Preßsaftes verschiedener Pilze der Gattung *Russula* (Champignons), auch durch Lösungen von arabischem Gummi, in Dehydrodivanillin über; ähnlich wie früher von anderer Seite unter denselben Bedingungen der Übergang von Morphin in Dehydrodimorphin beobachtet wurde.

Die Halogenderivate des Kampfers und ihre Umwandlungen behandelte Brühl⁶⁰) in mehreren Veröffentlichungen.

Die Anwendung des Natriumamids zur Kondensation von Citral und Aceton (Darstellung von ψ -Jonon) ist oben kurz erwähnt worden. Das NaNH_2 hat den wesentlichen Vorteil gegenüber dem Natrium, daß Wasserstoffbildung und somit auch eine teilweise Reduktion der Ausgangsmaterialien vermieden wird. Haller⁶¹) und seine Schüler bedienten sich des Natriumamids zur Synthese von alkylsubstituierten Menthonen aus Menthon und Halogenalkylen; bei den höheren Homologen dieser Körperklasse wurden eigentümliche Anomalien in bezug auf Drehung und Siedepunkt wahrgenommen.

Die aus verschiedenen ätherischen Ölen isolierten Thujone untersuchte Wallach⁶²) zur Entscheidung der Frage, ob dieselben physikalisch identisch oder nur isomer seien. Die Nachprüfung ergab das letztere. Mit Sicherheit gelang der Nachweis zweier Thujone, die als α - und β -Verbindung unterschieden werden. Ersteres ist linksdrehend und liefert zwei rechtsdrehende Semicarbazone vom F. 186—188° und 110°. Es kommt als Hauptbestandteil im Thujon des Thujaöls vor, ferner im Artemisia- und Salbeiöl. Das β -Thujon ist rechtsdrehend, jedoch kein Antipode des α -Isomeren, und kann in ein hexagonales, ebenfalls rechts drehendes Semicarbazon vom F. 174—176° übergeführt werden, das leicht

⁵⁸) Liebigs Ann. **333**, 254 (1904).

⁵⁹) J. pharm. et chim. (6) **19**, 10 (1904).

⁶⁰) Berl. Berichte **37**, 2156, 2163, 2178 (1904).

⁶¹) Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 1139 (1904).

⁶²) Liebigs Ann. **336**, 247 (1904).