

scheidung von Schwefel bewirken — eine Wahrnehmung, die für die sofortige Bildung freier hydroschwefliger Säure und somit gegen die Existenz eines sauren Natriumhydrosulfits (NaHS_2O_3) spricht.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass erneut, aber ohne Erfolg versucht worden ist, einen Zusammenhang zwischen dem Schwefelsesquioxyd Weber's, welches nach der ihm beigelegten Formel S_2O_3 als das Anhydrid der hydroschwefligen Säure erscheinen könnte, und letzterer Säure selbst experimentell nachzuweisen.

Chemisches Laboratorium der

Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh.

15. J. A. Widtsoe und B. Tollens: Ueber Arabinose, Xylose und Fucose aus Traganth¹⁾.

(Eingegangen am 5. Januar.)

I. Einleitung und Uebersicht der Resultate.

Vor längerer Zeit hat v. Sandersleben²⁾ aus dem Traganthgummi durch Hydrolyse mittels verdünnter Schwefelsäure Arabinose, also eine der beiden bisher aus Naturproduction hergestellten Pentosen erhalten, und hiedurch ist erwiesen, dass im Traganth die Muttersubstanzen der Pentosen, die Pentosane, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$, vertreten sind.

Auffällig war, dass v. Sandersleben nur wenig Arabinose gewonnen hat, und dass bei Versuchen, welche schon vor Jahren im hiesigen agricultur-chemischen Laboratorium³⁾ angestellt sind, ebenfalls, und zwar neben grösseren Quantitäten Syrup, welche nicht krystallisirten, nur geringe Mengen eines krystallisirten Zuckers⁴⁾ gewonnen werden konnten, denn nach der jetzt viel angewendeten Probe auf die Muttersubstanzen, welche bei dem Erhitzen mit Säuren hydrolytisch Pentosen liefern, d. h. auf die Pentosane, durch Destillation mit Salzsäure und Bestimmung des hierbei entstandenen Furfurols, hat sich herausgestellt, dass der Traganth recht viel Pentosane⁵⁾ enthält, und es war deshalb zu vermuthen, dass die Pentosane des Traganths bei der Hydrolyse neben Arabinose auch andere, vielleicht weniger leicht als Arabinose krystallisirende Pentosen liefern.

¹⁾ Auszug aus der Inaugural-Dissertation von Dr. Widtsoe, Göttingen 1899.

²⁾ Sachse, phyto-chemische Untersuchungen S. 90.

³⁾ S. landwirthschaftliche Versuchs-Stationen 39, 431.

⁴⁾ Ich weiss nicht, ob damals der Zucker polarisirt worden ist.

⁵⁾ Flint und Tollens fanden 32.8 pCt. Pentosan in der von ihnen untersuchten Traganthprobe. (Diese Berichte 25, 2917).

Von anderen Pentosen ist aus den Stoffen der Natur bis jetzt nur die Xylose hergestellt worden (aus Holzgummi, Jute, Luffah, Stroh, Biertrebern, Schleim- und Pectin-Arten¹⁾, zum Theil neben Arabinose); Ribose und ähnliche Pentosen, welche bis jetzt nicht in krystallisirtem Zustande bekannt sind, wurden dagegen noch nicht erhalten, wenn man auch vermuthen kann, dass die Muttersubstanzen dieser Pentosen in der Natur, und so vielleicht auch im Traganth, vorhanden seien.

Ferner aber konnten auch noch Glykosen ganz anderer Art aus dem Traganth entstehen.

Um diesen Fragen näher zu treten, haben wir Traganth verschiedener Art der Hydrolyse unterworfen, und es ist uns gelungen, aus einigen Sorten Arabinose, aus anderen Sorten Xylose rein und krystallisirt herzustellen und als solche zu charakterisiren. Ferner aber haben wir neben diesen Pentosen auch eine Methyl-Pentose, die Fucose, welche von Günther und Tollens aus Seetang isolirt war, gewonnen, und der Vergleich dieser Fucose aus Traganth mit der von uns aus Seetang neu hergestellten Fucose ergab völlige Identität beider Substanzen.

Wie die länger bekannte Methyl-Pentose, die Rhamnose, liefert die Fucose beim Destilliren mit Salzsäure Methyl-Furfurol, und es ist uns gelungen (neben Furfurol) Methyl-Furfurol in den Destillationsproducten des Traganth mit Salzsäure nachzuweisen.

Dies hat uns dahin geführt, die Reactionen zur Auffindung des Methylfurfurols zu verbessern und zu vervollständigen, und, ausgerüstet mit diesen Reactionen, Methyl-Furfurol in den Producten der Destillation vieler Naturproducte nachzuweisen, und somit die Gegenwart von Methyl-Pentosanen in diesen Stoffen und die ziemlich weite Verbreitung der Methyl-Pentosane in der Natur festzustellen. (Siehe die folgende Abhandlung).

II. Hydrolyse von fünf verschiedenen Sorten Traganth-Gummi.

A. Gewinnung von Arabinose und Xylose.

Von den HHrn. Jordan & Faust und Dr. Münder, beide in Göttingen, sind nach und nach 5 Sorten Traganth bezogen worden, welche zum Theil von den HHrn. Gehe & Co. in Dresden stammen. No. I, II, III waren bester weisser Blätter-Traganth, No. IV und V geringere, gelbe und bräunliche Qualitäten, welche nicht aus

¹⁾ Siehe hierüber z. B. C. Schulze und Tollens, landwirthschaftliche Versuchs-Stationen 40, S. 369, 381, 383; Stone und Tollens, Ann. d. Chem. 249, 227, landwirthschaftliche Versuchs-Stationen 39, 432.

flachen Blättchen, sondern aus mehr unregelmässigen Stückchen bestanden.

Alle lieferten grosse Mengen Phloroglucid-Niederschlag, als sie mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht destillirt und die Destillate mit Phloroglucin nach der Methode von Krüger und Tollens gefällt wurden; hierbei wurde so verfahren, wie kürzlich im agriculturchemischen Laboratorium von Dr. Rimbach und E. Kröber näher präcisirt worden ist. Die Zahlen des gewogenen Pentosans wurden mittels einer bald zu veröffentlichenden Tabelle von E. Kröber auf Pentosan berechnet. (Auf Methyl-Furfurol und somit Methyl-Pentosan wurde hierbei einstweilen keine Rücksicht genommen).

So wurden folgende Zahlen erhalten:

Traganth-Sorten	Farbe	Wassergehalt des Traganths	Pentosan (und Methyl-Pentosan)
I	weiss	15.37 pCt.	44.6 pCt.
II	»	nicht bestimmt	38.1 »
III	»	»	43.3 »
IV	braun	14.64 pCt.	50.5 »
V	»	nicht bestimmt	51.8 »
VI ¹⁾	weiss	16.39 pCt.	45.2 »

Allgemeine Methode der Hydrolyse.

Auf je 500 g des Traganths²⁾ wurden 4000 ccm Wasser und 120 g concentrirter Schwefelsäure in Porzellanschalen gegossen. Die Masse wurde unter häufigem Umrühren an einem warmen Orte sich selbst überlassen, bis sie gut gequollen war, und darauf in einem sogenannten Chlortopf aus Porzellan mit in den Deckel des Topfes eingefügtem, einen halben Meter langem, als Rückflusskühler wirkendem Glasrohre in einem kochenden Wasserkessel ca. 10 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Nach ca. 3 Stdu. war die Masse dünnflüssig, und am Ende der angegebenen Zeit war der Inhalt des Topfes eine stark nach Furfurol riechende, mehr oder weniger dunkle Flüssigkeit, in welcher die später als sogenannte »Cellulose aus Traganth« beschriebenen Flocken suspendirt waren.

Die Filtrate wurden mit Calciumcarbonat neutralisirt, vom Gyps abfiltrirt und gepresst, eingedampft, mit Alkohol mehrfach von Gyps, Gummi etc. gereinigt und wieder zum dünnen Syrup concentrirt.

Das Eindampfen geschah bei den Proben I und III im Wasserbade unter Rühren, bei II, IV und V dagegen im Vacuum, und wir haben uns bei dieser Gelegenheit wieder von dem grossen Vortheil,

¹⁾ No. VI ist eine Probe weissen Traganths, welche uns aus München geschickt worden war.

²⁾ Es wurden angewandt: von I 500 g, II 350 g, III 300 g, IV 300 g, V 1000 g.

welchen die Verdampfung im Vacuum sowohl in Hinsicht der Schnelligkeit des Arbeitens als auch in Hinsicht der Verminderung von Zersetzungen liefert, überzeugt¹⁾.

Die so erhaltenen Syrupe krystallisirten z. Th. von selbst, z. Th. — und zwar zuweilen erst nach neuem Auflösen in Alkohol in der Wärme, dem Abgiessen von beim Erkalten ausgeschiedenem Gummi und neuem Concentriren — erst nach dem Impfen mit der darin enthaltenen Zuckerart, wobei Impfung mit anderem Zucker ganz wirkungslos blieb²⁾.

Nach dem Stehen während zwei oder drei Wochen, wobei täglich die Masse gut umgerührt wurde, verdünnten wir die Krystall- und

¹⁾ Zum Verdampfen von Flüssigkeiten im Vacuum benutze ich seit lange mit dem besten Erfolg den von Soxhlet (Chemiker-Zeitung 1894, S. 721) beschriebenen Apparat in einfacherer Form.

Ein gegen 5 L fassender starker Rundkolben mit längerem Halse wird in schräger Stellung auf einem Wasserkessel von passender Oeffnung im Wasserdampf erhitzt. Die im Kolben entwickelten Dämpfe gehen durch ein den Kautschukstopfen passirendes gebogenes Glasrohr in einen senkrecht auf einer 2-halsigen Flasche stehenden Kühler, und die condensirte Flüssigkeit fließt in die Flasche, aus welcher die Strahlpumpe durch ein Zwischengefäß die Luft fortsaugt.

Einen sehr wirksamen Kühler habe ich mir von dem hiesigen Mechaniker Apel durch Biegung eines 4 m langen, im innern 6—7 mm weiten Kupferrohres zur eng aneinander schliessenden Spirale und Einsetzen derselben in einen kupfernen Mantel, durch welchen Wasser geleitet wird, herstellen lassen.

Das Glasrohr, durch welches die Dämpfe in den Kühler gelangen, besteht aus 2 durch einen dicken, einige Centimeter langen Kautschukschlauch verbundenen Stücken. Ein neben demselben den Kautschukstopfen durchsetzendes, enges, mit Kautschukröhrchen und Quetschhahn versehenes Glasrohr erlaubt das Einlassen von Luft oder Flüssigkeit in den Destillationskolben.

Beim Concentriren von wässrigen Flüssigkeiten fließt das condensirte Wasser in schnell sich folgenden Tropfen in die 2-halsige Flasche, und beim Abdestilliren alkoholischer Flüssigkeiten der Alkohol in continuirlichem Strahle.

Zu heftiges Aufschäumen der Flüssigkeiten, wie es besonders am Anfange der Verdampfung zuweilen auftritt, meistert man durch momentanes Zusammendrücken des Kautschukschlauchs, welcher die beiden Hälften des Dampfableitungsrohrs verbindet, oder wohl auch mit etwas Paraffin.

²⁾ Wir bringen, um zu sehen, ob in dem betreffenden Syrup Krystallbildung möglich ist, je einen Tropfen des Syrups auf Mikroskop-Objectträger, bringen mit einer Nadel je eine kaum sichtbare Spur der verschiedenen Zuckerarten in den Rand des Tropfens und beobachten unter dem Mikroskop, ob nach Stunden oder Tagen die eingebrachten Krystalle verschwinden oder ob sich um die letzteren neue Krystalle bilden, wobei Beobachtung im polarisirten Lichte sehr förderlich ist. Mit dem Krystalle enthaltenden Tropfen wird dann die ganze Menge des Syrups geimpft.

Tollens.

Syrup-Gemenge mit wenig ca. 30-procentigem Alkohol, sogen sie auf einer mit Papier bedeckten Saugplatte oder Nutsche ab und wuschen die erhaltene krystallinische Masse mit wenig schwachem Alkohol nach.

Jetzt war das Umkrystallisiren auf gewöhnliche Weise leicht auszuführen, und mit Hülfe von Blutkohle wurden die Producte rein und weiss erhalten.

Alle diese Zuckerarten gaben die gewöhnlichen Pentosen-Reactionen mit Phloroglucin und Salzsäure.

Zur Prüfung auf das optische Verhalten benutzten wir den Quarzkeil-Halbschatten-Apparat von Schmidt und Hänsch und meistens das 20 cm-Rohr und zur Lösung ein 20 ccm-Kölbchen.

a) Traganth No. I.

Der Zucker aus Traganth No. I erwies sich hierbei als Xylose, denn seine Drehung war nach

$$[\alpha]_D = \frac{4.56 \cdot 0.346 \cdot 20}{0.8382 \cdot 2} = + 18.8^{\circ},$$

also diejenige, welche der Xylose zukommt.

b) Traganth No. II.

Der nicht ganz so gut gereinigte Zucker gab

$$[\alpha]_D = \frac{3.63 \cdot 0.346 \cdot 20}{0.7824 \cdot 2} = + 16^{\circ},$$

woraus ebenfalls auf Xylose zu schliessen war.

c) Traganth No. III.

$$[\alpha]_D = \frac{7.54 \cdot 0.346 \cdot 20}{1.356 \cdot 2} = + 19.0^{\circ}.$$

Immer war Birotation vorhanden.

Alle drei Proben gaben ferner mit Brom und Cadmiumcarbonat die Bertrand'sche Xylose-Reaction, d. h. Krystalle des Xylonsäure-Bromcadmiumsalzes¹⁾. No. I wurde auch mit Phenylhydrazin-Chlorhydrat und Natriumacetat geprüft und gab bei 156° schmelzendes Pentosazon.

¹⁾ Mehrfach hat Hr. Dr. Widtsoe bei seinen Arbeiten die von Bertrand (Bull. Soc. chim. [3], 5, 546, 554) angegebene Reaction zur Auffindung der Xylose angewandt, welche auf der Abscheidung des krystallisirten Doppelsalzes von xylonsaurem Cadmium mit Bromcadmium beruht und sehr charakteristisch ist.

Hierbei hat er auf folgende Weise die besten Resultate erhalten:

In die Mischung von 0.2 g Substanz, welche als Xylose angesprochen wird, mit 1 ccm Wasser und 0.5 g Cadmiumcarbonat bringt man 0.25 g Brom (7—8 Tropfen), erwärmt im Probirglase ganz gelinde und lässt 8—12 Stunden im lose verkorkten Probirglase stehen, verdampft dann in einem Schälchen fast zur Trockne, löst in 4—5 ccm Wasser, filtrirt, dampft wieder bis fast zur Trockne und setzt 1 ccm Alkohol zu.

Bald scheidet sich das krystallisirte Salz ab, und nach 3—4 Stunden sieht man unter dem Mikroskop charakteristische, schmalere oder breitere

Im Gegensatz zu den Zuckern aus den Traganth-Sorten I, II, III, welche sich als Xylose erwiesen hatten, zeigte sich bei den Zuckern aus IV und V, dass sie Arabinose waren, denn die Polarisation stimmt befriedigend zu derjenigen der Arabinose (104—105°).

d) Traganth No. IV.

$$[\alpha]_D = \frac{25.1 \cdot 0.346 \cdot 20}{0.839 \cdot 2} = + 103.5^\circ,$$

$$[\alpha]_D = \frac{37.0 \cdot 0.346 \cdot 20}{1.237 \cdot 2} = + 103.5^\circ.$$

Der Zucker gab ein bei 158° schmelzendes Osazon.

Die Bertrand'sche Reaction trat nicht ein.

e) Traganth No. V.

Der Zucker war weniger gut gereinigt worden.

$$[\alpha]_D = \frac{17.2 \cdot 0.346 \cdot 20}{0.5912 \cdot 2} = + 100.7^\circ.$$

Multirotaion war vorhanden.

Aus diesen Beobachtungen folgt mit Sicherheit, dass einige Handelssorten des Traganth hydrolytisch Arabinose, andere dagegen Xylose geben, und zwar haben die drei von uns untersuchten, weisse Blätter bildenden Sorten Xylose gegeben, die beiden braunen Sorten Arabinose, und es ist weiter zu schliessen, dass v. Sandersleben, welcher aus dem von ihm untersuchten Traganth Arabinose erhielt, mit einer braunen Sorte gearbeitet hat.

Die Quantitäten, welche wir an Arabinose, resp. an Xylose erhalten haben, sind zwar erheblich, aber doch nicht bedeutend gewesen, so haben wir aus No. III (300 g) 4 g reine Xylose, aus No. V (1000 g) etwas mehr als 38 g reine Arabinose erhalten, und

Nadeln, welche zuweilen wetzsteinartig und auch wohl sternförmig verwachsen sind.

Ist der Niederschlag amorph, so muss man versuchen, ihn durch Wiederauflösen in heissem Wasser zu krystallisiren, denn nur die Entstehung von Krystallen ist ein Beweis für die Anwesenheit von Xylose.

Wenn die auf Xylose zu prüfende Substanz unrein ist, muss man weniger Brom nehmen und vielleicht mehrere Proben mit wechselnden Mengen Brom anstellen, auch dauert bei solchen Substanzen die Abscheidung der Krystalle länger, als bei reinen Stoffen.

Mit reiner Xylose, mit den Syrupen aus weissem Traganth, mit hydrolysirtem Holzgummi (nicht mit dem Holzgummi selbst) ist es stets gelungen, die Krystalle des Doppelsalzes zu erzielen, ebenso mit einem Zucker von $[\alpha]_D = + 51.5^\circ$, welcher von der früheren Untersuchung von Stone und Tollens (Ann. d. Chem. 249, 243) herrührt, und dies ist im Einklange mit dem Ausspruch von St. und T., dass dieser Zucker ein Gemenge von Arabinose und Xylose sei. Arabinose giebt keine Krystalle. Die Krystalle verwittern beim Trocknen.

es ist natürlich ferner eine bedeutende Menge dieser Zuckerarten in den Syrupen geblieben.

Darüber, ob ausser den Pentosen, welche wir in Krystallen gewonnen haben, noch andere Pentosen vorhanden gewesen sind oder nicht, ob also aus dem weissen Traganth neben Xylose noch Arabinose, oder aus dem braunen Traganth neben Arabinose noch Xylose entsteht, geben unsere Versuche keinen Aufschluss. Voraussichtlich ist, wenn beide Pentosen in den Syrupen vorhanden sind, die nicht von uns gewonnene in geringerer Menge, als die durch Krystallisation abgeschiedene, vertreten gewesen.

B) Gewinnung von Fucose aus Traganth.

Um über die Zuckerarten, welche in den von den Krystallen abgesogenen, darauf wieder zum Syrup eingeeengten Flüssigkeiten enthalten gewesen sind, Aufschluss zu gewinnen, erhitzen wir 2 g des Syrups vom Traganth I mit 2 g salzsaurem Phenylhydrazin, 3 g essigsauerm Natrium und 30 ccm Wasser im Wasserbade und filtrirten nach $\frac{1}{2}$ Stunde eine reichliche Menge Osazon ab, welche mit Wasser ausgewaschen wurde. Kochen mit Wasser und Abfiltriren durch einen Heisswassertrichter, lieferte einen ungelösten und einen gelösten, sich beim Erkalten abscheidenden Theil. Der ungelöste Theil liess sich nicht aus Wasser und aus 95-procentigem Alkohol, wohl aber aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisiren und schmolz dann bei 155° , der in Wasser gelöst gewesene schmolz bei $150-155^{\circ}$. Hieraus lässt sich schliessen, dass gegen 156° schmelzende Osazone der Pentosen in dem löslicheren Antheil der Fällung vorhanden gewesen sind. Neben diesen ist das schwerer lösliche Osazon eines anderen Zuckers, aber höchstens in sehr geringer Menge diejenigen der Glucose, Mannose oder Galactose gegenwärtig gewesen, denn Glucosazon schmilzt bei $204-205^{\circ}$ und Galactosazon bei 193° . (Siehe übrigens weiter unten.) Hierauf suchten wir in der Kälte mit *p*-Bromphenylhydrazin (von Kahlbaum) ein Hydrazon zu fällen, da Arabinose hiermit in der Kälte nach E. Fischer¹⁾ ein Hydrazon liefert.

20 g Syrup, 16 g *p*-Bromphenylhydrazin, 40 ccm Essigsäure, 60 ccm Wasser gaben nach einigen Stunden Stehens bei gewöhnlicher Temperatur eine dicke, krystallinisch erscheinende Fällung, welche abgesogen, mit etwas Aether vermischt und wieder abgesogen wurde.

Der in 95-procentigem Alkohol schwer und in 50-procentigem Alkohol leicht lösliche Niederschlag wurde aus 75-procentigem Alkohol

¹⁾ Diese Berichte 27, 2490; s. a. Naumann, Würzburger Dissertation 1892.

mehrmale umkrystallisirt und lieferte so hübsche perlmutterglänzende Schuppen, welche bei 181—183° schmolzen.

Da nach E. Fischer das Arabinose-*p*-Bromphenylhydrazon bei 162° schmilzt und diese Differenz gegenüber 181° etwas gross schien, haben wir nach der vortrefflichen und bequemen Methode von Herzfeld¹⁾ und de Witt²⁾ aus dem Hydrazon mittels Benzaldehyd den Zucker abgeschieden und ihn untersucht.

6.5 g des Hydrazons, 16 g 95-procentiger Alkohol, 6.5 g Wasser, 7 g Benzaldehyd wurden im Wasserbade am Rückflusskühler während einer Stunde gekocht, hierbei löste sich das Hydrazon schnell, und beim Erkalten schieden sich bei 110—115° schmelzende Nadeln aus³⁾. Das Filtrat hiervon wurde viermal mit Aether ausgeschüttelt, mit Blutkohle erwärmt und lieferte nach dem Einengen einen Syrup, welcher einerseits mit Arabinose, andererseits mit Xylose geimpft wurde, aber hiermit keine Krystallisation zeigte. Nach einigen Stunden aber erschienen mikroskopische Blättchen, und am folgenden Morgen war die Masse fast trocken.

Da eine Probe derselben mit Phloroglucin und Salzsäure zwar Gelb- und Roth-Färbung und schliesslich Huminabscheidung, aber nicht das charakteristische Pentosen-Spectrum gab, lag keine Pentose vor, und bei der optischen Untersuchung zeigte sich dann auch nicht die Rechts-Drehung der Xylose (+ 18—19°) oder der Arabinose (+ 104—105°) sondern starke Linksdrehung:

$$[\alpha]_D = - \frac{24.4 \cdot 0.346 \cdot 20}{1.1603 \cdot 2} = - 72.8^\circ,$$

und diese Linksdrehung erinnerte an die Zahl $[\alpha]_D = 76-77^\circ$, welche Günther und Tollens⁴⁾ für die Fucose aus Seetang angegeben haben.

Nach Angabe von G. und T. wurden nun 2 g des ursprünglichen Syrups, 1 g Phenylhydrazin, 2 g Wasser gemischt und schon nach 10 Minuten Anfänge von Krystallisation bemerkt; nach 30 Minuten war die Masse fast fest.

Nach dem Absaugen, Zerreiben mit Aether, neuem Absaugen und Umkrystallisiren aus 95-procentigem Alkohol war der Schmelzpunkt 168—170°, während G. und T. für das Fucose-Phenylhydrazon 170—172° angeben.

¹⁾ Diese Berichte 28, 440; Ann. d. Chem. 288, 144.

²⁾ Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie d. d. R. 1895, II, S. 794.

³⁾ Diese Beobachtung muss wiederholt werden, denn ein so niedrig liegender Schmelzpunkt ist für das doch wahrscheinlich vorliegende Bromphenylhydrazon des Benzaldehyds unwahrscheinlich.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 271, 86.

Ein Versuch mit grösseren Mengen Syrup ergab ein bei 170° schmelzendes Hydrazon.

10 g dieses Hydrazons wurden durch Erhitzen mit 25 g 95-procentigem Alkohol, 8 g Wasser, 10 g Benzaldehyd wie oben durch einstündiges Erhitzen im Wasserbade zersetzt, von dem bei 154 - 155° schmelzenden Benzaldehyd-Hydrazon abgesogen, mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Entfärben eingedampft. Es wurden Krystalle gewonnen, welche nach dem Reinigen eine spezifische Linksdrehung von 73.4° zeigten.

$$[\alpha]_D = - \frac{16.32 \cdot 0.346 \cdot 20}{0.769 \cdot 2} = - 73.4^\circ.$$

Es war also durch Fällung sowohl mit *p*-Bromphenylhydrazin als auch mit Phenylhydrazin derselbe Zucker gefällt worden.

Aus dem Syrup von Traganth II wurde durch Phenylhydrazin ein Niederschlag gefällt, welcher einen Zucker von $[\alpha]_D = - 72.7^\circ$ lieferte. Aus dem Syrup von Traganth III wurde ein Phenylhydrazon vom Schmp. 170° und ein bei 183° schmelzendes *p*-Bromphenylhydrazon gewonnen.

Aus dem Syrup von Traganth IV, welcher unreiner als die vorigen erschien, wurden, wenn auch schwieriger, dieselben beiden Hydrazone gewonnen.

Aus dem 180 g betragenden Syrup von Traganth V wurden ebenfalls das Phenylhydrazon und der Zucker hergestellt und für den Letzteren $[\alpha]_D = - 74.5^\circ$ gefunden. Der Zucker lieferte mit *p*-Bromphenylhydrazin das bei 183° schmelzende Hydrazon.

Die Ausbeuten an Zucker waren, auf den ursprünglich angewandten Traganth berechnet, übrigens ziemlich gering.

Die Sorte III hatte am meisten, d. h. 8 g Fucose aus 300 g geliefert, Sorte V 5.5 g aus 1000 g, und es scheint, dass die weissen Traganthsorten mehr dieses Zuckers geliefert haben, als die braunen. Die zusammengemengten Zuckerproben wurden nun noch einmal mit Blutkohle umkrystallisiert, worauf $[\alpha]_D = - 73.4^\circ$ und 73.2° . Auch wurde noch einmal das *p*-Bromphenylhydrazon vom Schmp. 183° hergestellt und analysirt.

0.3218 g gaben 22.8 ccm Stickstoff bei 10° und 746 mm = 8.32 pCt., während $C_{12}H_{17}BrN_2O_4$ 8.41 pCt. N verlangt.

Beim Destilliren mit Salzsäure lieferte der Zucker Methylfurfuro!, welches durch die Maquenne'sche Probe (s. u.), die Spectral-Reaction (s. u.) und durch die Entstehung eines rothen Niederschlages mit Phloroglucin nachgewiesen wurde.

Ogleich nach den obigen Resultaten die Identität des beschriebenen, aus Traganth erhaltenen Zuckers mit Fucose fast gewiss war, blieb doch noch ein Unterschied zwischen den obigen Polarisationen, welche sich zwischen $- 72^\circ$ und 74.5° bewegen, und

der Angabe von Günther und Tollens für Fucose aus Seetang (76—77°¹⁾), und wünschenswerth blieb, um diese Differenz aufzuklären, die Neuherstellung der Fucose aus Seetang und die Vergleichung der beiden Zucker.

C) Gewinnung von Fucose aus Seetang.

Eine grössere Menge *Fucus serratus* verdanken wir der freundlichen Vermittelung des Herrn Dr. Kuckuk in Helgoland. Von diesem *Fucus* haben wir nach den Angaben von Bieler²⁾, Günther³⁾ und Tollens je 4 kg verarbeitet, indem wir erst durch Digestion mit verdünnter Salzsäure und gutes Auswaschen mit Wasser hierin lösliche Stoffe entfernten, dann abpressten und den feuchten dunkelgrünen Rückstand mit 5 Litern 5-procentiger Schwefelsäure 11 Stunden lang im Porzellantopf im Wasserbade kochten.

Die dann abgepressten⁴⁾, wie gewöhnlich mit Calciumcarbonat entsäuerten, im Vacuum eingedampften, mit Alkohol von Gummi etc. befreiten Flüssigkeiten lieferten schliesslich 77 g Syrup, welcher weder mit Arabinose, noch mit Xylose, Glucose, Galactose oder Rhamnose beim Impfen Krystalle gab, aber mit Fucose Spuren von Vermehrung der eingepfachten Krystalle zeigte.

Mit 36 g Phenylhydrazin und 30 g Wasser wurde das Phenylhydrazon gefällt, welches 28.5 g wog.

Es wurde mit Benzaldehyd zersetzt und lieferte schliesslich 3 g reine Fucose. Aus einer zweiten Portion von 4 kg *Fucus* wurden 3.5 g reine Fucose erhalten.

I. Die Polarisation des Zuckers aus der ersten Portion gab

$$[\alpha]_D = - \frac{20.78 \cdot 0.346 \cdot 20}{0.9736 \cdot 2} = - 73.8^\circ.$$

II. Zucker von der zweiten Portion gab

$$[\alpha]_D = - \frac{19.33 \cdot 0.346 \cdot 20}{0.904 \cdot 2} = - 74.4^{05}.$$

Die Polarisation ist also etwas niedriger als $- 77^\circ$ und völlig identisch mit derjenigen des Zuckers aus Traganth gefun-

¹⁾ Ann. d. Chem. 271, 89.

²⁾ Ann. d. Chem. 258, 126.

³⁾ Diese Berichte 22, 3062.

⁴⁾ Beim Erkalten und Stehen dieser Flüssigkeiten schieden sich nicht unbedeutende Mengen amorpher Substanzen aus, welche beim Erhitzen hornartig rochen, also wohl eiweissartige Substanz waren.

⁵⁾ Vor einigen Jahren hat auf mein Ersuchen Hr. Dr. v. Lasniewski im agricultur-chemischen Laaoratorium aus ca. 9 kg *Fucus serratus* Fucose hergestellt und die specifische Drehung derselben ebenfalls etwas niedriger gefunden, als ursprünglich angegeben worden ist, nämlich $[\alpha]_D = - 75.2^\circ$. Das Molekulargewicht dieser Fucose fand v. Lasniewski nach Raoult's Gefriermethode = 162.

den, denn mit jenem Zucker hatten wir Zahlen zwischen — 72 und 74.5° erhalten.

Ferner haben wir aus 2 g Fucose, 5 g Wasser, 1.25 g *p*-Bromphenylhydrazin und 3 ccm Essigsäure ein in 10 Minuten sich abscheidendes *p*-Bromphenylhydrazon erhalten, welches bei 179—180° und, als das Schmelzröhrchen in die heisse Schwefelsäure getaucht wurde, bei 182° schmolz.

Der Zucker aus Traganth ist somit völlig identisch mit der Fucose aus Fucus, und in den beiden genannten Rohmaterialien ist als Muttersubstanz das Methyl-Pentosan, Fucosan, anzunehmen.

D) Nebenproducte der Herstellung von Arabinose, Xylose und Fucose aus Traganth.

a) Osazon aus dem Syrup.

Aus den Syrupen, welche nach dem Absaugen des Fucose-Hydrazons geblieben waren, haben wir nach dem Ausschütteln mit Aether durch Erhitzen mit Phenylhydrazin-Chlorhydrat und Natriumacetat Osazon-Fällungen erhalten, welche nicht einheitlich waren, aus welchen es gelang, einerseits bei gegen 160° schmelzende Nadeln, und andererseits dünne, gelbe, bei 144—146° schmelzende Fäden zu gewinnen.

Die Ersteren werden den Pentosen oder der Fucose angehören, die Fäden dagegen können auf Glucuronsäure¹⁾ bezogen werden, doch wagen wir keine bestimmte Aussage und verweisen auf die Dissertation, weil Versuche, Osazone der Glucuronsäure darzustellen, uns zwar bei 125—135° und bei 130—142° schmelzende gelbe Nadeln und ein schwer lösliches, bei 190—210° schmelzendes Osazon, aber keine definitiven Resultate gegeben haben.

Hiernach muss unbestimmt bleiben, ob das bei 144—146° schmelzende Osazon aus Traganth der Glucuronsäure angehört oder nicht, und Versuche mit grösseren Mengen Material und mit *p*-Bromphenylhydrazin sind zur Entscheidung dieser Frage nöthig.

b) Spuren von Glucose und Galactose im Traganth-Syrup.

Ogleich das Verhalten des Syrups zu Phenylhydrazin schon gezeigt hatte, dass nicht viel dieser Glucosen bei der Hydrolyse des Traganths in Lösung gehen, war doch die Gegenwart von geringen Mengen der genannten Glucosen im Syrup nicht ausgeschlossen, weil beim Umkrystallisiren der Osazone zuweilen schwerlösliche Rückstände geblieben waren, die sich nicht weiter berücksichtigen liessen.

¹⁾ Hirschl, diese Berichte 24, Ref. 579 und weitere Angaben von Thierfelder, von Geyer, von P. Mayer in der kürzlich erschienenen Mittheilung von Neuberg, diese Berichte 32, 2395.

Wir wandten deshalb die von Tollens¹⁾ gegebenen Methoden zur Entdeckung dieser Zuckerarten an, indem wir den Syrup mit Salpetersäure oxydirten und in den Oxydationsproducten nach saurem zuckersaurem Kalium und nach Schleimsäure suchten, weil das Erstere die Gegenwart von Glucose (oder ähnlichen Glucosen, z. B. Gulose), die Letztere die Gegenwart von Galactose (oder Aehnlichem) anzeigt.

In der That gelang es, sehr kleine Mengen von bei 208° schmelzender Schleimsäure und Spuren von Krystallen zu gewinnen, welche wie saures zuckersaures Kalium aussahen.

c) Sogenannte Cellulose aus Traganth.

Die beim Hydrolysiren des Traganth's mit verdünnter Schwefelsäure zurückgebliebenen Flocken bestanden nicht aus reiner Cellulose, denn sie lösten sich kaum in Schweizer's Reagens, und sie färbten sich mit Chlorzinkjodlösung nur rothviolet.

Eine Aufschliessung mit concentrirter Schwefelsäure und nachfolgendes Kochen mit Wasser lieferten eine kleine Quantität Syrup, welcher starke Pentosan-Reaction gab, aus dem sich aber kein krystallisirter Zucker gewinnen liess.

Bei Anstellung der Reaction auf Schleimsäure wurden gallertartige Substanzen erhalten, bei der Reaction auf Zuckersäure Spuren von Krystallen, welche wie saures zuckersaures Kalium aussahen.

16. J. A. Widtsoe und B. Tollens: Ueber die Reactionen des Methyl-Furfurols und der Methyl-Pentosane²⁾.

(Eingegangen am 5. Januar.)

a) Allgemeines.

Wie in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben ist, kommt die Muttersubstanz der Fucose, welche bekanntlich wie die Rhamnose eine Methyl-Pentose ist, nicht nur im Fucus, sondern auch im Traganth vor, und es ist nicht unmöglich, dass sie sich auch in anderen Naturproducten findet. Da nun die länger bekannte Rhamnose sich ebenfalls in mehreren Pflanzenstoffen findet, liegt der Gedanke nahe, dass Methyl-Pentosen oder ihre Muttersubstanzen, die Methyl-Pentosane, wenn auch vielleicht nicht so allgemein wie die Pentosane, doch recht häufig sich in vegetabilischen Stoffen finden.

¹⁾ Kurzes Handbuch d. Kohlenhydrate II, 52.

²⁾ Aus der Inaug.-Dissert. von Dr. J. A. Widtsoe, Göttingen 1899.