

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 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 rothviolett.

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.

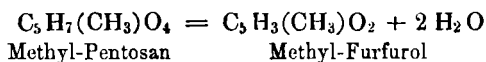
²⁾ Aus der Inaug.-Dissert. von Dr. J. A. Widtsoe, Göttingen 1899.

In der That hat Votoček¹⁾ in den Zuckerrübensamen, neben Pentosanen, auch Methyl-Pentosan nachgewiesen.

Der Nachweis von Methyl-Pentosanen ist, wenn diese in geringer Menge vorhanden sind, nicht leicht, und dies besonders, wenn, wie fast immer, zugleich Pentosan vorhanden ist.

Man kann die Existenz von Pentosan und Methyl-Pentosan durch die hydrolytische Herstellung und die Charakterisirung einerseits der Pentosen, andererseits der Methyl-Pentosen, d. h. der Rhamnose oder der Fucose, nachweisen; dies ist aber, wie u. a. die in der vorbergehenden Abhandlung beschriebene Herstellung der Fucose zeigt, mühsam und versagt bei kleinen Mengen.

Leichter ist die Entdeckung der Methyl-Pentosane durch Destillation mit Salzsäure und Nachweisung des hierbei nach der Gleichung:



entstehenden Methyl-Furfurols (s. a. Votoček l. c.), und man wird, wenn reines Methyl-Furfurol vorliegt, ausser der Beobachtung des Siedepunktes, 186—187°, der Analyse etc. die von Maquenne angegebene grüne Reaction mit Alkohol und Schwefelsäure, sowie den Umstand berücksichtigen, dass Methyl-Furfurol in salzsaurer Lösung mit Phloroglucin nicht einen grünschwärzen, sondern einen rothen Niederschlag hervorbringt. Ferner constatirt man, dass mit Anilinacetat eine (nicht sehr starke) gelbe Färbung auftritt.

Von diesen Reactionen scheidet bei Anwesenheit von Furfurol (also von Pentosan in der Muttersubstanz) die Reaction mit Anilinacetat aus, denn die intensiv hochrothe Färbung des Letzteren mit Furfurol übertäubt die viel schwächere, welche das genannte Reagens mit dem Methyl-Furfurol giebt, völlig, sobald nur irgend erhebliche Mengen Furfurol vorhanden sind. Aehnlich, wenn auch wohl nicht in demselben Grade, ist es der Fall mit der Farbe der Phloroglucin-Niederschläge, denn die Gegenwart erheblicher Mengen Furfurol macht die Farbe der Niederschläge dunkel, sodass die Gegenwart des rothen Methyl-Furfurol-Phloroglucides verdeckt wird.

Mehr Aussicht bot die von Maquenne²⁾ folgendermassen angegebene Reaction mit Alkohol und Schwefelsäure: »Man löst einen Tropfen der Flüssigkeit (des Methyl-Furfurols) in 5 oder 6 ccm 90-proc. Alkohol und fügt langsam und ohne Schütteln ungefähr 1 ccm 66-gradige Schwefelsäure hinzu; die Berührungsfläche der

1) Oesterr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirthschaft 1899, 123.

2) Compt. rend. 109, 573.

beiden Flüssigkeiten färbt sich schnell grün¹⁾, und man konnte hoffen, hierauf eine auch für kleine Mengen Methyl-Furfurol neben Furfurol brauchbare Reaction zu gründen.

Um dies zu prüfen, stellten wir uns Methylfurfurol durch Destillation von 100 g reiner Rhamnose mit 1800 ccm Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht aus einem Glaskolben und mit Nachguss von Säure derselben Concentration durch eine Hahnpipette her. Das in der destillirten Säure befindliche Methylfurfurol wurde durch Sättigen der Säure mit Calciumcarbonat und wiederholte Concentrationsdestillationen mit Kochsalz als Oel abgetrennt, wie es Stone und Tollens²⁾ für das Furfurol und Bieler und Tollens³⁾ für das Fucusol (Gemenge von Furfurol und Methylfurfurol) beschreiben.

Das schliesslich erhaltene Methylfurfurol ging bei 186—187° über.

b) Prüfung von Maquenne's Reaction.

Die Maquenne'sche Reaction trat, als sie auf die oben beschriebene Weise angestellt wurde, stets ein, doch zeigten sich verschiedene Farben: am Boden des Probirglases rein roth, dann dunkelroth bis schwarz, darüber dunkelgrün und endlich schön hellgrün. Da die grüne Farbe die charakteristische ist, suchten wir sie allein hervorzubringen, und dies gelang am besten auf die Weise, dass wir 3 Volumtheile 95-procentigen Alkohol mit 1 Volumtheil concentrirter Schwefelsäure mischten, zu 5 ccm dieser Mischung 1 Tropfen Methylfurfurol setzten und nun sehr vorsichtig erwärmten; so erhielten wir eine schöne dunkelgrüne Färbung der ganzen Flüssigkeit, welche recht haltbar ist.

Die passend mit demselben Schwefelsäure-Alkohol-Gemisch verdünnte Flüssigkeit zeigt vor dem Spectralapparate sehr schön den dunklen Streifen zwischen Grün und Blau des Spectrums, welcher bei der unten folgenden Modification der Maquenne'schen Reaction, bei welcher Salzsäure angewandt ist, beschrieben werden wird. Auch mit Gemischen von 1 Th. Schwefelsäure mit 4 oder 5 Th. Alkohol tritt die Reaction ein.

Anders verhält sich das Furfurol.

Mit 1 Tropfen Furfurol geben 5 ccm der Säuregemische 1 : 3 bis 1 : 5 keine erhebliche Färbung, sind jedoch weniger als 3 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Schwefelsäure vorhanden; so giebt Furfurol eine

¹⁾ S. a. Bieler und Tollens, Ann. d. Chem. 258, 122.

²⁾ Ann. d. Chem. 249, 235.

³⁾ Ann. d. Chem. 258, 116; s. a. Votocek, diese Berichte 30, 1195.

violette Färbung, ebenso bei Gegenwart von mehreren Tropfen Furfurol.

Mit Methylalkohol, Aceton, Amylalkohol oder Wasser gemischte Schwefelsäure bringt mit 1 Tropfen Methylfurfurol fast dieselben Reactionen hervor wie die mit Alkohol gemischte Säure, doch haben wir stets die letztere angewandt.

Auch Salzsäure bringt Grün- oder Gelb-Färbung mit Methylfurfurol hervor (s. u.), Salpetersäure ist unbrauchbar, da sie die Farben zerstört.

Widtsoe hat die Empfindlichkeit der Reaction geprüft, indem er einen Tropfen Methylfurfurol in grössere Mengen des Schwefelsäure-Alkohol-Gemisches (1:4) löste und immer je 10 ccm der Gemische erwärmte. $\frac{1}{16}$ Tropfen Methylfurfurol in 10 ccm des Säuregemisches brachte auf diese Weise noch bemerkbare Grünfärbung hervor, $\frac{1}{32}$ Tropfen dagegen nicht mehr.

Bei Gegenwart von Furfurol ist die Reaction etwas weniger empfindlich, und sehr viel Furfurol wirkt störend. 10 ccm des obigen Säure-Alkohol-Gemisches gaben mit 2 Tropfen Furfurol schwache Gelbfärbung, mit 3 Tropfen Furfurol violette Färbung; mit 2 Tropfen Furfurol und $\frac{1}{8}$ Tropfen Methylfurfurol entstand noch schwache Grünfärbung, mit 2 Tropfen Furfurol und $\frac{1}{16}$ Tropfen Methylfurfurol dagegen nicht mehr, sodass dieses Verhältniss $\frac{1}{8}:2$ oder 1:16 wohl die untere Grenze des Nachweises von Methylfurfurol neben Furfurol mittels der Maquenne'schen Grünfärbung sein wird.

c) Salzsäure-Spectral-Reaction.

Zur Anstellung der oben beschriebenen Maquenne'schen Probe ist Methyl-Furfurol in Substanz erforderlich. Wenn man nun auch ohne besondere Schwierigkeit aus den mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht aus Vegetabilien erhaltenen Destillaten durch Concentrationsdestillationen Oeltröpfchen von Furfurol und Methylfurfurol erhalten kann, so ist dies doch umständlich und auch mit Verlust verknüpft, und einfacher und vortheilhafter ist die Beobachtung der Destillate selbst vor dem Spectralapparate.

Es zeigt sich, wenn man die Destillat., welche Methyl-Furfurol enthalten, mit ihrem gleichen Volum concentrirter Salzsäure

1) Die Färbung verdankt ihre Entstehung jedenfalls einer »Verharzung« des Methylfurfurols, d. h. der Bildung von Condensationsproducten, und diese tritt auch bei der Herstellung des Methylfurfurols aus Rhamnose ein, denn die in dem Destillationskol benbefindliche, viel Salzsäure haltende Flüssigkeit scheidet schwarze, harzige Massen aus, und hierdurch wird die Ausbeute an Methylfurfurol geschmälert. Methylfurfurol scheint sich leichter als Furfurol beim Erwärmen mit Säuren zu zersetzen.

vermischt und sehr gelinde und langsam auf gegen 100° erwärmt und diese Temperatur einige Minuten anhalten lässt, schwache, gelbliche Färbung, und beim Halten der Probirröhre vor den Spalt des bereit stehenden Spectralapparates mit leuchtender Flamme erscheint in dem hellen Spectrum eine zuerst schwache dunkle Linie zwischen Grün und Blau. Allmählich wird die Linie dunkler und breite, indem sie sich nach dem violetten Ende des Spectrums ausdehnt, während das Grün des Spectrums stark sichtbar bleibt. Bei Gegenwart von viel Methylfurfurol schwindet sehr bald der hellere Raum zwischen der Linie und dem Violet, und es tritt vom Grün an allgemeine Verdunkelung ein. Diese Spectralreaction auf Methylfurfurol ist zwar nicht ganz so schön und scharf wie diejenige auf die Pentosen mit Phloroglucin und Salzsäure, aber doch recht charakteristisch, und man ist bei nur irgend erheblichen Mengen Methylfurfurol nicht im Zweifel, sobald man die Reaction einmal gesehen hat.

Man kann auf diese Weise in 10 ccm des Destillates neben zwei Tropfen Furfurol $\frac{1}{64}$ Tropfen Methylfurfurol entdecken, und in der Dissertation sind auch Vermuthungen darüber enthalten, wie geringe Mengen Methyl-Pentosan sich auf diese Weise in den mit Salzsäure vom spec. Gew. 1.06 destillirten Vegetabilien auffinden lassen.

Man wird also, wenn es sich darum handelt, nachzuweisen, ob in Pflanzenproducten (wohl stets neben Pentosan) Methyl-Pentosan vorhanden ist, wie gewöhnlich¹⁾ 1–3 g der Substanz mit 100 ccm Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht destilliren, indem man auf die bekannte Art, sobald 30 ccm überdestillirt sind, 30 ccm derselben Salzsäure in den Destillationskolben befördert.

Wenn das Destillat beim Berühren eines mit Anilinacetat befeuchteten Papierstreifens eine nicht schön rothe, sondern fast rein gelbe Reaction giebt, ist nur Methyl-Pentosan vorhanden. Ist die Reaction dagegen, wie fast immer, lebhaft roth, so ist Furfurol im Destillat und folglich Pentosan in der Substanz; jetzt muss man je 10 ccm der Destillate mit dem gleichen Volum concentrirter Salzsäure versetzen, erwärmen und wiederholt vor den Spalt des bereit stehenden Spectralapparates bringen, um die Spectrallinie des Methylfurfurols zu entdecken.

d) Auffindung von Methyl-Pentosan in Naturproducten.

Auf die eben beschriebene Weise hat Hr. Dr. Widtsoe die unten folgenden Substanzen auf Methyl-Pentosan untersucht und Folgendes gefunden.

¹⁾ Eine gute Beschreibung der Ausführung der Pentosan-Destillation nach Tollens und seinen Mitarbeitern findet sich u. a. in König's Buch: Untersuchung landw. und gew. wicht. Stoff. S. 223.

Untersuchte Substanzen	In den folgenden, nach einander gewonnenen Portionen à 30 ccm des Destillates wurde Furfuröl gefunden	In den folgenden Portionen des Destillates wurde Methylfurfuröl gefunden
Traganth I	1-8	3-7
» II	1-8	3-7
» III	1-8	3-7
» IV	1-9	3-5
» V	1-9	3-5
Gummi arabicum	1-7 sehr stark	2-6
» » (andere Sorte)	viel Furfuröl	1-3; starkes Schäumen verhinderte die Fortführung der Destillation
Gedda-Gummi	1-6	1-6
Brasil-Gummi	1-4	1-4
Kirsehgummi	1-7 sehr viel	3-4 die grosse Menge Furfuröl war hinderlich
Seetang (Fuc. vesic.)	1-6	2-7
» (Fuc. ceranoid)	1-6	2-7
» (Fuc. serr.)	1-6	2-7
Fucus amylacens	1-2 wenig	keine Reaction
Carrageen-Moos	1-7 wenig	» »
Platanenblätter v. 15. Nov.	1-3	1-4 mehr als in den folgenden
» v. 15. Juli	1-3	2-3
Lindenblätter	1-3	1-3
Fichtenholz	1-4	keine Reaction
Buchenholz	1-4	zweifelhaft
Holzgummi	1-7 stark	keine Reaction
Leinsamen	1-4	zweifelhaft
Buchweizen	1-4	»
Weizenkleie	1-8	keine Reaction
Calluna vulgar.	1-4	» »
Torfgras	1-3	2-6
Saleppulver	1-3 schwach	keine Reaction
Saccharin	keine Reaction	» »
Furfurölphenylhydrazon.	1-2	» »

Nimmt man zu diesen Beobachtungen noch diejenigen von Votocek¹⁾ über Methylpentosan in Rübensamen, sowie den Umstand, dass die Rhamnose liefernden Stoffe ohne Zweifel sämmtlich Methylfurfuröl liefern, so ergibt sich, dass die Methylfurfuröl liefernden Methylpentosane zwar nicht ganz, aber doch annähernd so verbreitet in der Natur sind, wie die Pentosane, und dass man ihre Gegenwart so weit in Betracht ziehen muss, wie es zur Zeit möglich ist.

Göttingen, Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität

¹⁾ Oesterr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirthsch. 1899, 123.