

## Mittheilungen.

### 191. A. Hilger und W. E. Dreyfus: Ueber Tragant. Ein Beitrag zur Kenntniss der Pflanzenschleime.

[Mittheilung aus dem Laboratorium f. angew. Chem. der Univers. München.]

(Eingegangen am 3. April; mitgetheilt in der Sitzung am 9. April von  
Hrn. R. Wolfenstein.)

Die hauptsächlichsten Resultate dieser Arbeit sind von dem Einen von uns bereits am 20. September 1899 in der Nachmittags-sitzung der Abtheilung Pharmacie anlässlich der 71. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte mitgetheilt worden.

Seit den für die damalige Zeit klassischen Arbeiten von Schmidt: »Ueber Pflanzenschleim und Bassorin«<sup>1)</sup>, ist unseres Wissens der Tragant, oder vielmehr das dem Tragant zu Grunde liegende »Bassorin« einer Neubearbeitung nicht unterworfen worden. Man hat das Bassorin zu den Polysacchariden von der Zusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_x$  gezählt. Giraud<sup>2)</sup> findet, neben Anderem, in 100 Th. Tragant 8—10 Th. »Löslichen Gummi«. Pohl<sup>3)</sup> findet, dass das Bassorin mit Ammoniumsulfat fällbar ist, und dass neben dem Bassorin nicht etwa noch Arabin in Lösung sei, wie vorher von Guérin-Vary<sup>4)</sup> behauptet wurde. Pohl behauptet weiter, dass der Tragant ebenso wie arabisches Gummi löslich sei, aber schwer löslich etwa im Verhältniss 1:1000. Sandersleben<sup>5)</sup>, welcher den aus Tragant entstehenden Zucker als Arabinose erkannt hat, behauptet, dass das Tragantgummi bis etwa zur Hälfte aus Arabin-säure bestehe, wovon ein Theil in löslicher Form vorhanden sei.

Die sich vielfach widersprechenden Angaben veranlassten uns zunächst, eine Tragantsorte, den sogenannten »Fadentragant«, eingehend zu untersuchen und die anderen Sorten nur bei einzelnen speciellen Versuchen zum Vergleich heranzuziehen. — Während die Entstehung der Gummiarten durch rückschreitende Metamorphose der Zellmembran, also durch einen pathologischen Vorgang, bewiesen ist, so ist für den Tragant speciell festgestellt<sup>6)</sup>, dass derselbe durch Metamorphose der Membranen im Mark und den Markstrahlen hervorgeht und die Strukturverhältnisse der Zellwände noch besitzt. Auch sind bei der Bildung die Stärkekörner, welche vorher in dem Gewebe

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 51, 29.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 80, 477.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 14.

<sup>4)</sup> Ann. de chim. et de phys. 1832, 2. Serie, 49 Bd., S. 248.

<sup>5)</sup> Sachse's phytochem. Unters. I.

<sup>6)</sup> Bot. Zeitschr. 1857, S. 32.

abgelagert waren, betheiligt und in geringer Menge noch im Tragant erhalten. Es sind gerade diese Beimengungen, welche eine Charakterisirung des Bassorins erschweren.

Bei der Charakterisirung des Tragants handelt es sich weniger um die Farbe der verschiedenen Sorten, da dieselbe wesentlich, neben geringen Verunreinigungen, von dem Wassergehalt bedingt ist; sondern ausschlaggebend scheint die Entstehungsart zu sein. Die uns zur Verfügung stehenden Tragantsorten bestanden aus (No. 1) Fadentragant, im Handel auch als »Vernicelli« bezeichnet, von rein weisser Farbe und fadenförmiger Structur. Diese Varietät tritt aus Stichwunden heraus. No. 2 und No. 3 waren Blättertragante, aus künstlichen Einschnitten entstehend. Ersterer war beinahe rein weiss, Letzterer von braungelber Farbe. No. 4 und No. 5 bestanden aus gelblich gefärbten bis dunkelbraunen, klumpigen Stücken, welche freiwillig aus den Stämmen der strauchartigen Astragalusarten herausfliessen.

Zunächst ergaben die Aschenbestimmungen, dass mit der Zunahme des Wassergehaltes auch eine Zunahme der anorganischen Bestandtheile zu bemerken war. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Tragantsorten:	Wassergehalt:	Asche:
I	15.4 pCt.	3.1 pCt.
II	13.21 »	2.85 »
III	11.26 »	2.75 »
IV	9.58 »	2.72 »
V	9.42 »	2.68 •

Die Löslichkeit des Fadentragants betreffend wurde festgestellt, dass derselbe nur etwa 0.06 pCt. lösliche Beimengungen enthielt, und zwar, je nach den Versuchsbedingungen, mehr oder weniger Stärke, etwas Invertzucker und Chlorkalium. Es wurden für den Fadentragant 4 pCt. Cellulose und 2.975 pCt. Stärke gefunden.

#### Schleimsäure-Bestimmung.

Auf Grund der Beobachtungen von Guérin-Vary und Anderer<sup>1)</sup>, nach welchen viele Pflanzenstoffe bei der Oxydation Schleimsäure geben, hat namentlich Berthelot schon 1860 für alle diese Fälle die Anwesenheit Galactose liefernder Gruppen als zweifellos hingestellt. Sämmtliche von uns untersuchten Tragantsorten lieferten bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure, welche, aus viel Wasser umkrystallisirt, zu Bündeln vereinigte Prismen lieferte, welche beim schnellen Erhitzen bei 213° schmolzen. Die quantitative Bestimmung nach der Methode von Tollens und Creydt ergab von 11.5—17 pCt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 4, 255.

Schleimsäure. In einer neulich veröffentlichten Arbeit von Widtsoe und Tollens<sup>1)</sup> haben die Verfasser nur »sehr kleine Mengen« von Schleimsäure aus ihrem Tragantsyrup erhalten. Nun haben ja diese Arbeit, als auch die Arbeiten von Widtsoe und Tollens ergeben, dass die Tragante verschiedenen Ursprungs recht verschieden zusammengesetzt sein können. Dass aber die Natur derart arbeiten sollte, dass sie einmal in fünf Fällen, von denen noch drei physiologisch von einander verschieden sind, Galactangruppen schaffen sollte, und dann wieder in fünf anderen untersuchten Fällen das Galactan ganz fehlen sollte, ist höchst sonderbar. Sämmtliche von uns untersuchten Tragantsorten dienten sogar den Practicanten des hiesigen Laboratoriums, welche sich mit Kohlehydraten beschäftigten, geradezu als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Schleimsäure, bezw. Furfurol. Die Resultate der Bestimmungen sind hier in einer Tabelle vereinigt; sie sind das Mittel von je drei Bestimmungen einer jeden Sorte:

#### Schleimsäure- resp. Galactose-Bestimmung:

Angewandte Menge je 5 g:			
Sorten	Charakteristik	Gefunden Schleimsäure	Galactose in pCt.
I.	Ausgewählter weisser Fadentragant	0.758	19.53
II.	Beinahe weisser Blättertragant	0.687	17.75
III.	Hellbrauner Blättertragant	0.583	15.06
IV.	Hellbraune Knollen in theilweise schraubenartig gewundenen Stücken, mit Rindenstückchen durchsetzt	0.8681	22.43
V.	Wallnussgrosse, braune, theilweise morgensternartig geformte Stücke mit Holztheilchen durchsetzt und von etwas bitterem Geschmack	0.8195	21.43

#### Furfurolbestimmung.

Die qualitative Untersuchung bestätigt die Angabe von Sandersleben's, dass der Tragant bei der Hydrolyse Pentosen liefert. Eine der besten Methoden zur Bestimmung der Pentosen beruht auf dem Principe, das beim Zersetzen derselben durch Säuren entstehende Furfurol in Form von Furfurolhydrizon zur Abscheidung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 132.

zu bringen. Dabei hat sich das gewichtsanalytische Verfahren von Chalmot und Tollens<sup>1)</sup> als das Beste erwiesen. Wir haben nur das aus dem Fadentragant entstehende Furfurol isolirt und mittels der Reaction von Maquenne auf Methylfurfurol geprüft, jedoch kein Methylfurfurol nachweisen können. Wir müssen daher annehmen, dass im Fadentragant Methylpentosane nicht enthalten sind. Es wurden folgende Zahlen erhalten, wobei nur auf Furfurol Rücksicht genommen wurde:

Furfurol- resp. Arabinose-Bestimmung verschiedener Tragantsorten:

Angewandte Menge je 5 g:

Sorte	Menge des gef. Hydrazons	Gef. Furfurol	Furfurol in pCt.	Arabinose in pCt.
I	1.74	0.9082	18.07	42.03 <sup>2)</sup>
II	1.5138	0.7915	15.83	36.71
III	1.458	0.7627	15.25	35.1
IV	1.355	0.7095	14.19	32.8
V	1.236	0.6481	12.96	29.96

Hydrolyse des Fadentragants.

Zwecks der hydrolytischen Spaltung des Fadentragants wurde ein Pfund des Pulvers mit 3 L 2-procentiger Schwefelsäure am aufsteigenden Kühler im kochenden Wasserbade etwa 30 Stunden lang erhitzt, hierauf von nicht in Lösung gegangenen Theilen abfiltrirt und mit frisch gefälltem Baryumcarbonat neutralisirt.

Nach dem Stehenlassen über Nacht an einem kühlen Orte wurde von dem abgesetzten schwefelsauren Baryum abfiltrirt und das klare, hellbraune Filtrat mit Methylalkohol versetzt. Dabei fiel ein feines, hellbraunes Pulver aus, welches abfiltrirt wurde und, wiederholt in Wasser gelöst und mit Alkohol wieder gefällt, schliesslich ein beinahe weisses Product darstellte. Dasselbe gab mit Jod keine Reaction und zeigte starke Rechtsdrehung. Alkalische Kupferlösung wurde selbst beim Kochen nicht reducirt. Verdünnte Gerbsäurelösung, ebenso Barytwasser, verursachte keine Fällung aus wässriger Lösung. Die Ausbeute der Substanz mag ungefähr 6 g betragen haben und konnte aus der Stärke dadurch herrühren, dass die Verzuckerung der Letzteren, die in der Technik unter den üblichen Versuchsbedingungen ja niemals eine vollständige ist, bei dem von uns angewandten Hydrolysisverfahren

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3579.

<sup>2)</sup> Die Privatmittheilung des Einen von uns an Hrn. Prof. Tollens, nach welcher der Fadentragant eine 65 pCt. Arabinose entsprechende Furfurolausbeute liefern sollte, bezog sich auf vollständig wasserfreien Tragant, was damals übersehen wurde.

nur bis zum Achroodextrin fortgeschritten ist. Die von Achroodextrin befreite Zuckerlösung wurde mit Thierkohle wiederholt aufgekocht und schliesslich im Vacuum auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der noch etwas hellbraune Zucker wurde hierauf am aufsteigenden Kühler mit je 120 ccm etwa 80-procentigem Methylalkohol extrahirt und die Lösungen in Krystallisirschalen an einen kühlen Ort gestellt. Nach ungefähr drei Wochen zeigten sich in derjenigen Schale, welche den ersten Zuckerauszug enthielt, hellbraun gefärbte, zu Bündeln und Büscheln vereinigte Krystalle. Die Krystalle wurden entfernt, von der Mutterlauge abtropfen gelassen und mit Thierkohle und etwas Wasser von neuem aufgekocht. Nach wiederholter Behandlung mit Thierkohle und etwas Wasser erhielten wir eine klare Lösung, welche nach drei Tagen über Schwefelsäure im Vacuum hübsche weisse Prismen abschied, die gleichfalls zu Büscheln und Bündeln vereinigt waren. Der Zucker hatte einen Schmelzpunkt von etwa  $158^{\circ}$ , gab mit Phenylhydrazin ein citronengelbes Osazon, leicht löslich in Alkohol und Aether und beim schnellen Erhitzen bei ungefähr  $158^{\circ}$  schmelzend. Die spezifische Drehung des Zuckers war nach 4–5-stündigem Stehen  $+103.6^{\circ}$ . Die beobachtete spezifische Drehung der Arabinose ist  $104.4-105^{\circ}$ . Der Zucker ist somit beinahe reine Arabinose. Auch aus der zweiten Schale erhielten wir Krystalle, welche nach wiederholter Reinigung sich als Arabinose erwiesen. Es ist uns nicht gelungen, aus den Mutterlauge, trotz wiederholter Reinigung, eine andere Zuckerart zum Krystallisiren zu bringen. Auch konnten wir mit Phenylhydrazin keine Verbindung erhalten, welche uns sicheren Aufschluss gab. Es wurde deshalb der Syrup zur vollständigen Trockne eingedampft und zu Schleimsäure oxydirt. 5 g ergaben 2.026 g Schleimsäure, welche 52.4 pCt. Galactose entsprechen. Zuckersäure liess sich aus dem Gemisch nur in Spuren gewinnen. Ob neben Arabinose und Galactose noch eine dritte Zuckerart aus Fadentragant erhalten werden kann, lässt sich vorerst nicht entscheiden. Die Mittheilung von Ruff und Ollendorf<sup>1)</sup> über die Trennung der Arabinose von Galactose mittels Benzylphenylhydrazin, nach welcher das Arabinosebenzylphenylhydrazon sich durch seine Schwerlöslichkeit in 75-procentigem Alkohol von der entsprechenden Galactoseverbindung leicht trennen lässt, ist uns leider zu spät zugegangen.

#### Elementarzusammensetzung des Fadentragants.

Den Tragant unter die Polysaccharide von der procentualen Zusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_x$  zu rechnen, muss mindestens für den von uns untersuchten Fadentragant als irrhümlich bezeichnet werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 16.

Allerdings ist es uns nicht gelungen, das dem Tragant zu Grunde liegende Kohlehydrat als solches zu isoliren; aber nachdem man die Beimischungen quantitativ kennt, lässt sich aus der Analyse ein sicherer Schluss auf die Formel des bisher als »Bassorin« bekannten Körpers ziehen. Die Reinigung des Fadentragants wurde in der Weise durchgeführt, dass das Pulver in 75-procentigem Alkohol suspendirt wurde, welcher ungefähr 8 pCt. Salzsäure enthielt. Nach kräftigem Durchschütteln wurde das Pulver abfiltrirt und dieselbe Operation etwa dreimal wiederholt, das Pulver mit 75-procentigem Alkohol bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen und schliesslich in Liebig'schen Trockenröhren bei etwas über 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Der so gewonnene Körper enthielt 0.502 pCt. »fixe« Bestandtheile.

Die Substanz liess sich verhältnissmässig leicht constant erhalten, verglichen mit dem später beschriebenen »Oxybassorin«. Die Analysen sind auf aschenfreie Substanz umgerechnet.

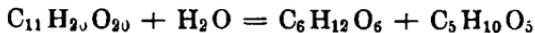
0.3114 g Sbst.: 0.482 g CO<sub>2</sub>, 0.187 g H<sub>2</sub>O. — 0.21134 g Sbst.: 0.3302 g CO<sub>2</sub>, 0.1218 g H<sub>2</sub>O. — 0.3644 g Sbst.: 0.5648 g CO<sub>2</sub>, 0.2164 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 42.30, H 6.42.

Gef. » 42.44, » 6.59.

Für den untersuchten Fadentragant wurden 4 pCt. Cellulose und 3 pCt. Stärke gefunden. Letztere Körper enthalten 44.8 pCt. Kohlenstoff und 6.17 pCt. Wasserstoff. Es kommen deshalb nur etwa 93 pCt. der analysirten Substanz für die Formel C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> in Betracht. Da 93 pCt. des Körpers nach der Formel C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> 42.3 pCt. Kohlenstoff und 6.42 pCt. Wasserstoff, und nach der Formel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> 44.4 pCt. Kohlenstoff und 6.17 pCt. Wasserstoff enthalten, so müssten sich deshalb bei der Analyse des Körpers, den wir unter der Hand hatten, im Mittel 42.475 pCt. Kohlenstoff und 6.4 pCt. Wasserstoff ergeben, was aber an der Zusammensetzung C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> nichts ändern würde.

Wir begegnen einem Körper von derselben Zusammensetzung C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> im Gebiete der Polysaccharide, beobachtet von E. v. Lippmann<sup>1)</sup>, dem Galactoaraban, der die grösste Aehnlichkeit mit Tragant zu haben scheint, beim Kochen mit Säuren Furfurol liefert, bei der Oxydation Schleimsäure und bei der Hydrolyse gemäss der Gleichung:



in Galactose und Arabinose zerfällt.

Einwirkung von Kalilauge auf Fadentragant in der Kälte.

Der Lösung und Gelbfärbung des Tragants durch Alkalilauge thut das deutsche Arzneibuch Erwähnung. Doch ist dies kein Cha-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3564 und Z. 41, 182.

rakteristicum des Tragants, da beinahe alle Polysaccharide bei längerer Einwirkung von starker Alkalilauge weitgehende Veränderungen erleiden, meistens unter Gelbfärbung. Es wurde dabei nur Einwirkung in der Kälte in Betracht gezogen, da die Producte, welche nach einmaligem Aufkochen entstehen, sich als chemisch identisch erwiesen haben mit denjenigen, welche man nach längerer Einwirkung von starker Kalilauge in der Kälte erhält. Doch enthielten die nach letzterer Methode gewonnenen Producte viel weniger Verunreinigungen. Es war zunächst nöthig, den Tragant so gut als möglich nach der früher eingeschlagenen Methode zu reinigen. Dabei gelang es schliesslich, einen Körper von 0.3 pCt. anorganischen Bestandtheilen zu erhalten. Um eine vollständig homogene Lösung zu erhalten, ist es nöthig, das gereinigte Tragantpulver ungefähr im Verhältniss von 40 g Pulver zu einem Liter 35-procentiger Kalilauge etwa 2—3 Tage unter öfterem Umschütteln in Mischcylindern stehen zu lassen. Es entsteht nach und nach eine beinahe klare, orangegelbe Lösung, die sich mit Wasser und verdünnten Säuren zu einer farblosen Flüssigkeit verdünnen lässt, die beim Kochen wiederum orangegelb gefärbt wird. Dabei wird die im Tragant enthaltene Cellulose nur wenig angegriffen und wenn man verdünnt und einige Zeit stehen lässt, kann die erhaltene Lösung durch Glaswolle filtrirt und durch wiederholtes Filtriren von nicht in Lösung gegangenen Theilen befreit werden. Die klare Lösung wurde alsdann mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction neutralisirt. Der Grund, weshalb wir nicht aus der alkalischen Lösung direct mit Alkohol ausfällten, war der, dass nach letzterer Methode erhaltene Producte nach wochenlangem Auswaschen nicht frei von Kali zu erhalten waren. Die nach der Neutralisation klare, farblose Lösung wurde sofort mit Alkohol im Ueberschuss versetzt, worauf ein fadenförmiges Gerinnsel herausfällt, welches nach längerem Schütteln mit 75-procentigem Alkohol schneeweiss wird und sich zusammenballt. Eine Befreiung dieses Niederschlages von Kaliumacetat und Essigsäure gelingt aber sehr schlecht. Wenn man aber den so erhaltenen feuchten Niederschlag in Wasser löst, womöglich in der Wärme, und alsdann Alkohol in kleinen Portionen zugiebt, erhält man einen weissen, feinflockigen Niederschlag, der zur völligen Entfernung von Kaliumacetat und Essigsäure mit 75-procentigem Alkohol von etwa 20° ausgewaschen wurde. Das auf diese Weise erhaltene Product ist wasser- und säure-löslich, auch löslich in etwa 25-procentigem Alkohol, ganz unlöslich in reinem Alkohol. Beim Trocknen im Exsiccator über Aetzkali (etwa 10 Wochen) blieb das Product schneeweiss und bildete dann eine leichte, lose zusammenhängende Masse, Magnesia alba sehr ähnlich, nicht un schwer zerreiblich zu einem lockeren, weissen Pulver.

Die klare Lösung des ursprünglichen Fadentragants konnte in ihrem optischen Verhalten kein Interesse bieten, da die 0.06 pCt. löslichen Bestandtheile nur Verunreinigungen sind, und eine Lösung der eigentlichen Tragantsubstanz nicht zu erhalten ist. Da zeigte sich nun, dass das neue Product das polarisirte Licht stark nach rechts drehte. Während Tragantschleim Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht reducirt, besonders nachdem er von dem Invertzucker gereinigt ist, reducirt der neue Körper dieselbe nach ganz kurzem Kochen. Ammoniakalische Silberlösung, die vom Tragant beim Kochen reducirt wird, wird von dem neuen Körper viel schneller reducirt unter Spiegelbildung. Soldaini's Reagens auf Monosaccharide wird von Tragant nicht reducirt, von dem neuen Product in der Wärme sehr leicht. Fuchsinschweflige Säure wird dagegen nicht geröthet.

Weitere Versuche ergaben, dass die Kaliumverbindung des neuen Körpers vorlag. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper in nicht zu viel heissem Wasser zu einer dünnen, schleimähnlichen Flüssigkeit gelöst, welche sich durch Faltenfilter leicht krystallklar filtriren liess, wobei eine kleine Menge noch nicht veränderter Producte auf dem Filter zurückblieb. Die so erhaltene Lösung war sehr beständig und zeigte sich gegen Lakmus und Pflanzenfarbstoffe überhaupt indifferent. Es wurde wieder mit Alkohol in kleinen Portionen versetzt, der Niederschlag ausgewaschen und wieder in Wasser gelöst. Diese Operation des Lösens, Filtrirens und Ausfällens wurde noch einige Male wiederholt und das Product schliesslich, wie früher angegeben, getrocknet.

Wenn man für das dem Tragant zu Grunde liegende Polysaccharid der Formel  $(C_{11}H_{20}O_{10})$  den Namen »Bassorin« beibehalten will, so möchten wir den neuen Körper und seine Verbindungen »Oxy-Bassorin« nennen.

Das Oxy-Bassorinkalium wurde durch Jod-Jodkalium-Lösung nicht gebläut, während ja das Ausgangsmaterial bis zu 3 pCt. Stärke enthielt. Mit Jod-Jodkalium-Lösung und Alkali giebt das Oxybassorin wie das Bassorin Jodoformreaction. Das vollständig lufttrockne Oxybassorinkalium ist löslich in Wasser, Alkalilauge, verdünnten Mineralsäuren, schwer löslich in verdünnter Essigsäure, ganz unlöslich in Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure geht der Körper farblos in Lösung, und erst nach längerem Stehen zeigt sich allmählich eine Bräunung, während Bassorin in concentrirter Schwefelsäure quillt unter darauffolgender schneller Verkohlung. Die mineral-sauren, einigermaassen concentrirten Lösungen des Oxybassorinkaliums gaben nach einiger Zeit, oder wenn man die heisse Lösung schnell abkühlte, einen feinen, schlammigen Niederschlag; dasselbe Verhalten zeigt die essigsäure Lösung der feuchten Substanz und die

mineralsauren Lösungen der wasserunlöslichen Oxybassorinverbindungen. Diese Niederschläge erwiesen sich als identisch mit dem flockigen Niederschlag, den man erhält, wenn man die ursprüngliche alkalische Lösung mit Eisessig versetzt oder wenn man die, wie oben erwähnt, durch Neutralisation mit verdünnter Essigsäure farblos gewordene Lösung längere Zeit stehen lässt. Hierdurch lässt sich auch der scheinbare Widerspruch der Unlöslichkeit der trocknen Kaliumverbindung in Essigsäure mit der Darstellung der Verbindung aus essigsaurer Lösung erklären. Wenn man nämlich die alkalische Lösung mit Eisessig versetzt, so resultirt ein auch in der Hitze im Fällungsmittel ganz unlöslicher Niederschlag, versetzt man dagegen allmählich mit verdünnter Essigsäure, wie es bei der Darstellung geschehen, so bleibt die Lösung klar, und wenn man alsdann sofort mit Alkohol versetzt, fällt die Kaliumverbindung aus. Lässt man dagegen die essigsäure Lösung noch ungefähr eine halbe Stunde stehen, so tritt eine Trübung ein, welche beim Erwärmen wieder verschwindet; beim Abkühlen aber bildet sich wieder ein Niederschlag. Die mineralsaure Lösung des Oxybassorinkaliums zeigt dasselbe Verhalten, nur tritt die Trübung noch früher ein. Alle diese Niederschläge sind im feuchten Zustande wasserlöslich, werden aber getrocknet ganz unlöslich, mit Ausnahme der Alkaliverbindungen, welche auch im trocknen Zustande löslich sind. Es haben sich diese Niederschläge als das reine Oxybassorin erwiesen. Man kann annehmen, dass in Folge der eigenartigen starken Bindung des Metalles unmittelbar nach dem Neutralisiren mit verdünnter Essigsäure in der Flüssigkeit die Kaliumverbindung des Oxybassorins mit  $xH_2O$  enthalten ist, dass aber beim Versetzen mit Alkohol (es bedarf dessen nur wenig) eine Verbindung ausfällt mit weniger Wasser, die aber immer noch etwas löslich ist in ganz verdünnter Essigsäure, beim Trocknen aber den ganzen Wassergehalt verliert und nun ganz unlöslich wird selbst in verdünnter Essigsäure, dagegen ihre Löslichkeit in Wasser und Mineralsäuren beibehält. Versetzt man dagegen die alkalische Lösung mit Eisessig, so wird der Verbindung das Metall sowohl als auch ein grosser Theil des Wassers entzogen, und es resultirt das reine Oxybassorin, das zwar in Folge seines geringen Wassergehaltes noch etwas wasserlöslich ist, lufttrocken aber gegen alle Lösungsmittel, mit Ausnahme starker Alkalilauge, sich indifferent verhält. Das Oxybassorin zeigt somit das Verhalten eines echten Colloïdes, nämlich die Eigenschaft, durch scheinbar ganz unbedeutende Anlässe, wie z. B. durch Wasserverlust und Eintrocknen, in eine ganz unlösliche Verbindung überzugehen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Franz Hofmeister, Zeitschr. für physiol. Chemie 14, 165.

Aus der wässrigen Lösung des Oxybassorinalkaliums wurden durch beinahe alle Metallsalzlösungen schwer lösliche Verbindungen ausgefällt. Ausnahmen sind das Magnesium, Zinn, Gold, Quecksilberoxydsalz in Form von Sublimatlösung, sowie die Metalle der achten Gruppe des periodischen Systems. Es war fraglich, ob das Oxybassorin, welches den Charakter einer Säure hat, ein constantes Sättigungsvermögen besitze. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass dies in der That so ist, und dass die Metalle in einer Weise gebunden sind, dass deren Nachweis und Bestimmung auf gewöhnliche Weise nur in den seltensten Fällen gelingt. Die unlöslichen Metalloxydverbindungen lassen sich sehr leicht darstellen und reinigen. Man hat nur nöthig, die Oxybassorinkaliumlösung in der Kälte mit den entsprechenden Metallsalzlösungen zu versetzen, wodurch die unlösliche Metallverbindung gefällt wird. Die erhaltenen Niederschläge wurden mit heissem Wasser ausgewaschen und das Wasser durch absoluten Alkohol verdrängt. So leicht die Darstellung der Verbindungen ist, so schwer gestaltete sich die Vorbereitung derselben zur Elementaranalyse. Es gelingt nicht, die Körper bei  $100^{\circ}$  zu trocknen und constant zu erhalten, sondern sie erleiden schon theilweise unter  $100^{\circ}$  eine Zersetzung (wahrscheinlich durch Wasserabspaltung am Araban-Ende) derart, dass sie beim Kochen mit Wasser oder beim Ueberschichten mit verdünnter kalter Salzsäure oder Schwefelsäure Furfurol abgeben, nachweisbar durch einen mit Anilinetat getränkten Papierstreifen. Es gelang nur auf folgende Weise, die Körper für die Analyse brauchbar zu erhalten. Man trocknet bei  $60-70^{\circ}$  auf dem Biscnitteller etwa 2—3 Stunden, wodurch die Producte sehr spröde werden und sich dann leicht zu einem feinen Pulver zerreiben lassen. Die für die Analyse nöthige Substanzmenge wurde alsdann in gewogenen Platinschiffchen über Phosphorsäureanhydrid im Vacuum etwa 2—3 Tage gehalten und alsdann schnell gewogen, da die Substanzen im Wägekasten Feuchtigkeit aufnehmen. Nachdem 2—3 Wägungen constantes Gewicht ergeben hatten, wobei auf Schwankungen von 1 mg keine Rücksicht genommen werden konnte, wurde die Substanz abermals zwei Stunden im Exsiccator gehalten und alsdann, ohne nochmals zu wägen, schnell in das bereits am entgegengesetzten Ende glühende Rohr gebracht. Es gelang auf diese Weise, einigermaassen befriedigende Resultate zu erzielen.

#### Experimentelles.

**Oxybassorinkalium:** Die Substanz lässt sich leicht in der Platinschale veraschen; die Asche wurde mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und das Kalium als Sulfat bestimmt.



Ber. K 10.89,

C 36.86.

Gef. » 11.05, 11.07, 9.96, 11.50, » 36.85, 36.25, 36.55, 36.00.

Ber. H 5.30.

Gef. » 5.55, 5.65, 5.07, 5.80.

Im Mittel gefunden: K 10.97, C 36.41, H 5.51.

**Oxybassorinkupfer:** Die Oxybassorinkaliumlösung giebt, mit reinster Kupfersulfatlösung versetzt, einen blaugrünen, gallertartigen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen oder Umrühren zusammenballt.

Derselbe wurde auf ein Filter gebracht, mit heissem Wasser ausgewaschen, hierauf in einer Schale zerrieben, wieder auf ein Filter gebracht und abermals mit heissem Wasser ausgewaschen, hierauf mit kaltem Wasser behandelt, bis Kupfer oder Schwefelsäure im Filtrat nicht mehr nachzuweisen waren. Nach Behandlung mit absolutem Alkohol wurde, wie vorher beschrieben, getrocknet. Die blaugrüne Verbindung wird bei 70–80° rein grün, löst sich in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure mit kaum bemerkbarer Farbe, nicht in Essigsäure; mit Ammoniak übersättigt, zeigt die mineralisirende Lösung die Gegenwart des Kupfers mit nur schwachblauer Farbe an. Ammoniak löst die Substanz mit tiefblauer Farbe. Aus der salzsauren Lösung scheidet Schwefelwasserstoff weder in der Kälte noch in der Wärme Schwefelkupfer aus, sondern erzeugt nur eine blaugrüne Lösung, welche auch beim starken Verdünnen oder nach längerem Kochen Schwefelkupfer nicht fallen lässt. Die trockne Verbindung wurde im Platintiegel im Sauerstoffstrom verascht und als Kupferoxyd gewogen, hierauf das Kupferoxyd in Salzsäure aufgenommen, Schwefelkupfer ausgefällt und als  $Cu_2S$  bestimmt. Die Differenz zwischen der in  $Cu_2S$  und  $CuO$  enthaltenen Menge Kupfer ergab geringe Mengen von Verunreinigungen, welche in Abzug gebracht wurden.



Ber. Cu 9.05,

C 37.63.

Gef. » 9.37, 8.97, 9.95, 9.03, » 37.26, 37.04, 37.39, 37.35.

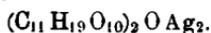
Ber. H 5.42.

Gef. » 5.44, 5.56, 5.75, 5.65.

Im Mittel gefunden: Cu 9.33, C 37.25, H 5.6.

**Oxybassorinsilber:** Die Silberverbindung fällt auf Zusatz von Silbernitratlösung zur Oxybassorinkaliumlösung sofort aus als farblose, bläulich fluorescirende, beinahe feste Gallerte. Mit dem Pastill zerrieben und auf ein Filter gebracht, lässt sie sich mit heissem Wasser nur unter Substanzverlust auswaschen, da sie im heissen Wasser etwas löslich ist und auch die Löslichkeit nach dem Trocknen beibehält. In kaltem Wasser ist die Verbindung löslich genug, dass man im Filtrat immer Silber nachweisen kann. Es wurde daher so lange mit

heissem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat keine Salpetersäure mehr nachzuweisen war, hierauf das Wasser durch Alkohol verdrängt und auf die übliche Weise getrocknet. Die Verbindung ist lichtempfindlich und stellt im trocknen Zustande ein bräunliches, flimmerndes Pulver dar, löslich in kalter Alkalilauge und Ammoniak unter geringer Bräunung. Die alkalische Lösung wird durch Formaldehyd geschwärzt, aber erst nach 3—4-tägigem Stehen fällt etwas Silber schwammig aus; giebt man aber nur ein wenig Alkohol hinzu, so fällt das Silber sofort schwammig aus. Die Verbindung ist löslich in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, trübt sich etwas beim Zusatz von Salzsäure, wird jedoch beim Erwärmen wieder klar. Rhodan ammonium, Chromat etc. geben keine Fällung, ebenso bleibt die ammoniakalische Lösung klar auf Zusatz von Salzsäure. Die mineral-saure Lösung lässt nach etwa halbstündigem Stehen wie die Kupferverbindung Oxybassorin fallen. Das Pulver wurde zur Silberbestimmung im Glühschälchen verascht, in Salpetersäure gelöst und mit  $\frac{1}{10}$ -Rhodan ammonium bestimmt; die Verbrennung wurde im Porzellanschiffchen vorgenommen.



Ber. Ag 25.29, C 30.91, H 4.45,  
Gef. » 25.5, 25.48, 25.35, » 30.74, 30.55, 30.63, » 4.65, 4.63, 4.55.

Im Mittel gefunden: Ag 25.4, C 30.66, H 4.61.

Es wurden ferner Oxybassorinbaryum und Oxybassorinquecksilberoxydul dargestellt und analysirt und unsere Resultate bestätigt.

Oxybassorin: Versetzt man die ursprüngliche alkalische Lösung mit Eisessig, so erhält man einen flockigen Niederschlag, der sich identisch erweist mit dem schlammigen Niederschlag aus der sauren Lösung der Metallverbindungen. Das Oxybassorin ist getrocknet eine gelbliche, harte und hornartige Masse, die sich nur schwierig pulverisiren lässt. Schon unter  $100^{\circ}$  getrocknet bräunt sich die Substanz stark. Das Oxybassorin ist nur löslich in warmer Alkalilauge, in kalter Lauge nur ganz wenig. Die Verbindung ist äusserst hygroskopisch und lässt sich schwer constant erhalten. Der Körper quillt nicht im Wasser wie das Bassorin.

Resultate der Elementaranalyse:



Ber. C 41.25, H 6.25.  
Gef. » 40.9, 41.04, 41.4, 40.85, 40.25, 40.9, » 6.15, 6.4, 6.65, 6.3, 46.2, 6.32.

Im Mittel gefunden: C 40.86, H 46.37.

Während im Bassorin Wasserstoff zu Sauerstoff im Verhältniss von 1:8 enthalten ist, wurde für das Oxybassorin 1:8.4 berechnet. Die Analyse ergab nur 1:8.3. Leider ist es in Folge der hygro-

skopischen Natur der Substanz nicht möglich gewesen, bessere Analysenresultate zu erhalten.

Trotz des ausgeprägten Säurecharakters des Oxybassorins ist wohl anzunehmen, dass die Verbindung keine Carboxylgruppen enthält. Wollte man Carboxylgruppen im Oxybassorin annehmen, so müssten auf 22 Kohlenstoffatome mindestens 2 Carboxylgruppen kommen. Eine derartige Verbindung müsste aber Wasserstoff zu Sauerstoff im Verhältniss von 1:9.66 enthalten, was wohl die Elementaranalyse gezeigt haben würde.

Behandelt man die alkalische Lösung des Oxybassorins mit Natriumamalgam, so entsteht eine nicht reducirende, optisch-inactive Verbindung, welche sich durch bedeutende Löslichkeit in Alkohol auszeichnet und noch zu untersuchen ist.

Versuche, welche angestellt wurden, das Molekulargewicht des Oxybassorinkaliums in Wasser als Lösungsmittel mit dem verbesserten Beckmann'schen Apparat (Siedemethode) zu bestimmen, haben zu keinem Resultate geführt, da die Siedepunkterhöhung eine nur geringe war. Es ist deshalb auch die Lösung des Oxybassorinkaliums keine chemische, sondern mechanische, was übrigens mit dem colloidalen Charakter des Oxybassorins übereinstimmt.

Als hauptsächlichste Resultate der vorliegenden Arbeit möchten wir folgende Punkte zusammenfassend anführen:

I. Die Tragante verschiedenen Ursprungs sind verschieden zusammengesetzt.

II. Die Quantität der Spaltungsproducte, welche bei der Hydrolyse auftreten, ist bei verschiedenen Tragantsorten verschieden.

III. Die künstlich durch Einschnitte erzeugten Tragantsorten enthalten in grösseren Mengen Wasser und Mineralsalze.

IV. Neben Mineralbestandtheilen, Wasser, Stärke und Cellulose enthält der Fadentragant ein Polysaccharid, Bassorin, welches als vollständig unlöslich bezeichnet werden muss, aber kein Arabin.

V. Der Fadentragant giebt bei der Hydrolysirung ein Gemisch verschiedener Zucker, von denen Galactose und Arabinose nachgewiesen sind.

VI. Das Bassorin hat die Zusammensetzung  $(C_{11}H_{20}O_{10})_x$ .

VII. Durch kalte 30—40-procentige Alkalilauge wird das Bassorin in Oxybassorin verwandelt von der Zusammensetzung  $(C_{11}H_{20}O_{10})_2O$ .

VIII. Das Oxybassorin ist ebenfalls nur in starker Alkalilauge löslich; das lösliche Kaliumsalz hat den Charakter eines einfachen Zuckers, ist rechtsdrehend und bildet mit den meisten Metallen unlösliche Verbindungen.

IX. Durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung wird das Oxybassorin in einen nicht reducirenden, optisch-inactiven Körper übergeführt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

## 192. Emil Fromm: Ueber Sadebaumöl (Oleum Sabinae).

(II. Mittheilung<sup>1)</sup>.)

[Mittheilung aus der medicinischen Abtheilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 9. April.)

Dumas<sup>2)</sup> hat aus Sadebaumöl ein Terpen vom Sdp. 155—161° dargestellt und analysirt, welches Grünling<sup>3)</sup> zu Terephtalsäure und Terebinsäure oxydirt hat. Diese Angaben würden wohl auf Pinen hinweisen; da indessen Sadebaumöl vielfach mit Terpentinöl verfälscht wird, bezweifeln E. Gildemeister und Fr. Hoffmann<sup>4)</sup> deren Richtigkeit, um so mehr, als sie annehmen, dass reines Sadebaumöl grössere Mengen unter 175° siedender Bestandtheile nicht enthielte. Unter 200° sollen nach Umney<sup>5)</sup> höchstens 25 pCt. des Oeles übergehen.

Das Vorkommen verseifbarer Antheile haben Schimmel & Co.<sup>6)</sup> beobachtet. In einer ersten Mittheilung<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, dass diese verseifbaren Antheile die Ester der Essigsäure und höher siedender Säuren und eines Alkohols, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>.OH, des Sabinols, sind. Sabinol wurde in eben dieser Mittheilung als ungesättigte Verbindung erkannt und zu α-Tanacetogendicarbonsäure und weiter zu einer einbasischen Säure C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> abgebaut. Wallach<sup>7)</sup> hat endlich in den höchst siedenden Fractionen des Sadebaumöles das Cadinen, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>, aufgefunden.

Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche haben ein eingehenderes Studium der Bestandtheile des Sadebaumöles zum Zweck und sollen in drei Abschnitten behandelt werden, deren erster sich mit dem Terpen, deren zweiter sich mit dem Sabinol und dessen Abbau und deren letzter sich mit den Säuren des Sadebaumöles beschäftigt.

Das Sadebaumöl wurde für diese Versuche von der Firma Schimmel & Co. in bekannter Liebenswürdigkeit zur Verfügung ge-

<sup>1)</sup> Vgl. diese Berichte 31, 2025.      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 15, 159.

<sup>3)</sup> Beitr. z. Kenntn. d. Terpene, Inaug.-Diss. Strassburg 1875; vgl. auch Levy, diese Berichte 18, 3206.

<sup>4)</sup> Die ätherischen Oele. Berlin 1899, S. 354.

<sup>5)</sup> Pharm. Journ. London III, 25, 1045.

<sup>6)</sup> Geschäftsbericht October 1895, 39.      <sup>7)</sup> Ann. d. Chem. 238, 82.