

0.1936 g Sbst.: 0.1761 g CO₂, 0.0409 g H₂O. — 0.1786 g Sbst.: 0.1621 g CO₂, 0.0363 g H₂O. — 0.1244 g Sbst.: 0.1957 g BaSO₄. — 0.1568 g Sbst.: 39.6 ccm N (19^o, 755 mm).

C₃H₃O₂N₃S. Ber. C 24.83, H 2.07, N 28.97, S 22.07.
Gef. » 21.81, 24.75, » 2.34, 2.26, » 28.77, » 21.61.

Um den Wassergehalt der lufttrocknen Säure zu bestimmen, wurde eine Probe bis zur Gewichtskonstanz bei 140^o getrocknet:

0.2885 g Sbst. verloren 0.0185 g H₂O.

C₃H₃O₂N₃S + ³/₄H₂O. Ber. H₂O 8.51. Gef. H₂O 8.09.

0.1699 g lufttrockne Sbst. gaben bei der Verbrennung 0.0441 g H₂O.

C₃H₃O₂N₃S + ³/₄H₂O. Ber. H 2.83. Gef. H 2.88.

Die Monothiocyanursäure krystallisirt also aus Wasser mit ³/₄ Molekülen Wasser.

Im Capillarrohr erhitzt, bräunt sie sich bei 290^o und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 310^o (corr. 316^o).

Von heissem Wasser, Alkohol und Eisessig wird die Substanz ziemlich leicht aufgenommen, noch reichlicher von warmem Methylalkohol, dagegen ist sie sehr schwer löslich in Aether, Benzol und Petroläther. Die Verbindung löst sich sehr leicht in verdünnten Alkalien, und auch in concentrirten Laugen sind die Alkalisalze leicht löslich.

Das Baryumsalz dagegen ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt in zu Bündeln vereinigten Nadeln.

Charakteristisch ist die Quecksilberverbindung der Säure, welche aus ihrer wässrigen Lösung durch Quecksilberchlorid in hübschen Nadelchen ausgefällt wird.

546. A. Hilger: Zur Kenntniss der Pflanzenschleime.

[Mittheilung aus dem Laboratorium f. angew. Chem. d. Universität München.]

(Eingegangen am 12. August 1903.)

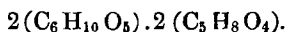
Seit längerer Zeit mit Arbeiten beschäftigt, welche beabsichtigen, die chemische Charakteristik der Pflanzenschleime, sowie deren Wesen vollkommen klar festzustellen, bin ich heute in der Lage, über die bisher gewonnenen Resultate kurzen Bericht zu erstatten. Wurde bereits früher schon über »Tragacanth« in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Dreyfuss berichtet, so sind es heute der Schleimkörper des Leinsamens und der sogen. Salepschleim, welche in ihrem Wesen festgestellt worden sind. Bei diesen Arbeiten hat Hr. Dr. S. Rothenfusser die Experimentalarbeiten bei dem Leinsamenschleime mit Erfolg durchgeführt; bei dem Studium des Salepschleimes war Hr. Dr.

Thamm experimentell thätig, um die chemische Charakteristik dieses Schleimkörpers herbeizuführen. Mit dem Studium des Schleimkörpers der Samen der Gattung *Plantago* ist Hr. Tiehe in meinem Laboratorium augenblicklich beschäftigt. Da ich beabsichtige, nach Vollendung dieser Experimentalstudien eine eingehende Berichterstattung mit Berücksichtigung der Gesamtliteratur an einem anderen Orte zu geben, beschränke ich mich vorläufig auf eine möglichst kurze Uebersicht der gewonnenen Resultate.

I. Schleimkörper des Leinsamens.

Bei der Darstellung des Schleimkörpers, über deren Einzelheiten später berichtet werden wird, wurde der Samen des Leines mit kaltem Wasser 24 Stunden stehen gelassen und dann die Abscheidung des Schleimes durch Eingiessen in 96-proc. Alkohol erreicht. Der Rohschleim, welcher noch reich an Mineralbestandtheilen war, in welchen Calcium, Magnesium, Kalium, Eisen, Phosphorsäure, Kohlensäure und Spuren von Schwefelsäure nachgewiesen werden konnten, wurde einer gründlichen Reinigung mittels Anwendung von verdünnter Salzsäure unterzogen, welche wieder aus dem Schleime durch Behandlung mit Alkohol, auch Aether in entsprechender Form vollkommen beseitigt wurde. Es gelang auf diese Weise, einen Schleim herzustellen, welcher vollkommen löslich in Wasser war und sauer reagirte. Die wässrige Lösung des Schleimes dreht den polarisirten Lichtstrahl schwach nach rechts. Mit Kaliumhydroxyd bildet der Schleim eine in Alkohol unlösliche Verbindung; die concentrirte, wässrige Schleimlösung giebt mit Kupfersulfat, Fehling'scher Lösung, basischem Bleiacetat und neutralem Bleiacetat beim Erwärmen, auch mit Mercuroverbindungen Niederschläge; der gereinigte Schleim ist frei von Stärke und enthält nur 0.61 pCt. Mineralbestandtheile, sowie ca. 0.51 pCt. Cellulose. Salpetersäure liefert mit dem Schleime Schleimsäure, Salzsäure, sowie reichlich Furfurol.

Der quantitativen Bestimmung der Pentosane und Galactane im Schleime wurde grössere Aufmerksamkeit zugewendet, ebenso wurden Verbrennungen des reinen Schleimes durchgeführt. Die Resultate dieser Arbeiten berechtigen, für die Elementarzusammensetzung des Leinsamenschleimes die Formel aufzustellen:



Die quantitativen Bestimmungen des Furfurols und der Schleimsäure ergaben, dass sich Pentane und Hexane im Schleime des Leinsamens das Gleichgewicht halten.

Durch die Hydrolyse des Schleimes mit 0.5 — 1-proc. Schwefelsäure entsteht nicht nur, wie seither angenommen wurde, Dextrose, sondern Galactose, Dextrose, Arabinose und Xylose.

Bei diesen Arbeiten kamen mit Erfolg die von mir und Dr. Rothenfusser ¹⁾ bereits in dieser Zeitschrift mitgetheilten Trennungsmethoden der genannten Zuckerarten mittels der β -Naphthylhydrazone sowie des Benzylphenylhydrazones der Arabinose zur Anwendung, welche unstreitig die Grundlage einer systematischen Trennungsmethode der Zuckerarten bilden.

Bei der Hydrolyse des Schleimes wurde ferner ein Nebenproduct von saurem Charakter erhalten, dessen Baryumverbindung und auch Elementaranalyse beweisen, dass Pentane und Hexane in diesem Körper angenommen werden müssen. Weitere Studien hierüber sind im Gange.

II. Ueber Salepschleim.

Ueber die chemische Charakteristik des Salepschleimes liegen bereits Arbeiten von Tollens und Gans ²⁾ vor, welche angaben, dass aus Salepschleim beim Erwärmen mit Säuren neben Dextrose Mannose resp. Isomannitose entstehe, E. Fischer und Hirschberger ³⁾ haben die Bildung von Mannose bestätigt und gezeigt, dass die Isomannitose von Gans und Tollens δ -Mannose ist; Gans, Schab und Tollens ⁴⁾ beobachteten die Bildung von Zuckersäure bei der Oxydation mit Salpetersäure und folgerten daraus die Gegenwart von Dextrosegruppen. Tollens giebt ferner noch an, dass Salepschleim Mannan oder einen Körper enthält, der durch Hydrolyse in Mannose übergehe.

Die Darstellung des reinen Schleimes erfolgte durch Extraction der Orchideenknollen mit grösseren Mengen kalten Wassers. Die filtrirte Lösung des Schleimes wurde concentrirt und mit Alkohol ausgefällt.

Der getrocknete, hornartige Schleim enthält etwa 0.5 pCt. Mineralbestandtheile, keine Stärke und etwa 1 pCt. Cellulose. Derselbe ist wieder langsam in Wasser löslich, zeigt keine saure Reaction, giebt mit Salzsäure Spuren von Furfurol.

Die Hydrolyse des Schleims lieferte nun *d*-Mannose, bewiesen durch die Bildung von *d*-Mannose- α -Methylphenylhydrazon vom Schmp. 181°, das nur allein auftrat in der hydrolysirten Flüssigkeit. Ein weiterer Beweis hierfür gelang, indem wir den Reductionswerth gegen Fehling'sche Lösung mit dem optischen Drehungsvermögen des Hydrolysenzuckers verglichen. Es durfte daher angenommen werden, dass der Salepschleim nur *d*-Mannose bei der Hydrolyse liefert. Diese Annahme wurde durch folgenden Versuch vollauf bestätigt:

¹⁾ Diese Berichte 35, 1841, 4444 [1902].

²⁾ Diese Berichte 21, 2150 [1888]. ³⁾ Diese Berichte 22, 365 [1889].

⁴⁾ Tageblatt der Naturforscher-Versammlung 1887, 37.

5.5 g des bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Schleims wurden in einem tarirten Kolben mit 94.5 g 0.2-procentiger Oxalsäurelösung übergossen und dann im Papin'schen Topf 10 Stunden lang unter einem Druck von $1\frac{1}{2}$ Atmosphären erhitzt, bis er vollständig aufgespalten war. Die Flüssigkeit wurde mit Calciumcarbonat von der Oxalsäure befreit, filtrirt und wieder auf 100.0 g Gewicht ergänzt. Dann wurde das specifische Gewicht bestimmt und zu 1.03 gefunden. Mit Hilfe des Laurent'schen Halbschattenapparats wurde das optische Drehungsvermögen gemessen. Bei Benutzung des 2 dm-Rohrs betrug der Drehungswinkel $+1^{\circ}52'$ oder 1.87° . Setzt man mit van Eckenstein $\alpha_D = 14.25^{\circ}$, so berechnet sich der Gehalt der Flüssigkeit an Mannose auf 6.37 pCt. $\left(\frac{1.87 \cdot 100}{2 \cdot 14.25 \cdot 103} = 6.37\right)$.

5.5 g Schleim hatten bei der Hydrolyse also 6.37 g Mannose geliefert. Berechnet man, wieviel Hexose theoretisch aus 5.5 g Polysaccharid entstehen müsste, so findet man 6.11 g. Die gefundene Zahl 6.37 liegt sehr nahe bei der theoretisch berechneten. Nach diesem Versuch, der ja allerdings nicht Anspruch auf absolute Genauigkeit hat, da die quantitative Bestimmung des Zuckers nur mit dem Polarimeter gemacht wurde, kann als mit hinreichender Sicherheit erwiesen gelten, dass der Salepschleim ein Mannan, d. h. ein Polysaccharid der Mannose ist, das durch hydrolytische Spaltung glatt und quantitativ in Mannose übergeht.

Die Elementaranalyse des Salepschleims ergab:

C 44.5, 44.2. H 6.33, 6.37. O 49.17, 49.43.

Aus dieser procentischen Zusammensetzung ergibt sich leicht eine Bruttoformel $C_6H_{10}O_5$. Die Formel $(C_6H_{10}O_5)_x$ eines Hexosepolysaccharides verlangt die procentische Zusammensetzung:

C 44.43, H 6.27, O 49.36.

Der Salepschleim darf daher als ein Polysaccharid der *d*-Mannose betrachtet werden, und zwar als ein Tetrasaccharid, da er bei der Hydrolyse quantitativ in *d*-Mannose übergeht.

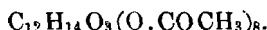
Bei unvollkommener Hydrolyse des Salepschleims, welche dadurch erreicht wurde, dass der Schleim so lange mit 0.5 pCt. Schwefelsäure behandelt wurde, bis eine Alkohol-Aether-Mischung keinen flockigen, sondern einen amorphen, mehr körnigen Niederschlag gab, wurde ein Zwischenproduct erhalten, welches ein blendend weisses, leichtes Pulver bildete, in Wasser löslich mit neutraler Reaction. Dasselbe bildete mit Metallen keine schwer löslichen Verbindungen und zeigte die Elementarzusammensetzung:

C 44.25, 44.26, 44.49. H 6.32, 6.33, 6.38. O 49.43, 49.41, 49.13.

Zur Ermittlung der Molekulargrösse und Aufklärung der Constitution wurde zunächst die Bildung von Salpetersäureester nach W. Will und F. Lenze¹⁾ versucht, ebenso wurde die Bildung von Essigsäureestern des Zwischenproductes sowie auch des Salepschleims veranlasst.

Diese Arbeiten führten zu folgenden Resultaten: Es gelang, ein Trinitrat eines Hexosepolysaccharides, $[C_6H_7O_2(O.NO_2)_3]_x$, herzustellen, das leicht löslich ist in Eisessig, Essigester, Aceton, schwer löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, in Alkohol-Aether (1:3) zu einer colloidumähnlichen Flüssigkeit löslich.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Eisessig auf das Zwischenproduct der Hydrolyse wurde ein Ester erhalten, welcher das Octacetat einer Mannobiose darstellt:



Salepschleim lieferte unter analogen Bedingungen einen Ester, welcher als Tetradeccaacetat eines Mannotetrasaccharids betrachtet werden kann, $C_{24}H_{28}O_3(O.COCH_3)_{14}$.

Versuche, Molekulargewichtsbestimmungen dieser Verbindungen durch Beobachtung der Siedepunkterhöhungen in Acetonlösung oder auch der Temperaturerniedrigung in Eisessig auszuführen, waren erfolglos.

Besondere Aufmerksamkeit wurde den Oxydationsproducten, durch 15- und 30-procentige Wasserstoffhyperoxydlösungen veranlasst, zugewendet. Als Oxydationsproducte des Salepschleimes durch Wasserstoffhyperoxyd wurden beobachtet: Formaldehyd, Ameisensäure, Kohlensäure, kleine Mengen *d*-Mannose, ferner *d*-Mannozuckersäure, in Form des Baryum- und Cadmium-Salzes abgeschieden, und endlich *d*-Trioxyglutarsäure.

Interessant ist hier die Bildung von Trioxyglutarsäure.

Es musste von vornherein überraschen, dass ein Körper, der aus rechtsdrehenden Zuckermolekülen zusammengesetzt ist, ein Oxydationsproduct liefert, das den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt. Dieses Product ist die *d*-Trioxyglutarsäure.

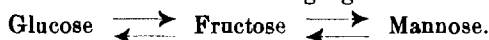
Trioxyglutarsäure entsteht durch Oxydation aus Aldopentosen, oder aber aus Keto-hexosen. Fructose²⁾ z. B. liefert bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Barythydrat Trioxyglutarsäure, weil die Oxydation an der Stelle des Carbonyls angreift und dadurch ein C-Atom »wegoxydirt«. Da aber der Salepschleim, wie durch unsere Arbeiten bewiesen, weder Pentosen noch Keto-hexosen, sondern nur eine Aldohexose enthält, so erscheint zunächst

¹⁾ Diese Berichte 31, 68 [1898].

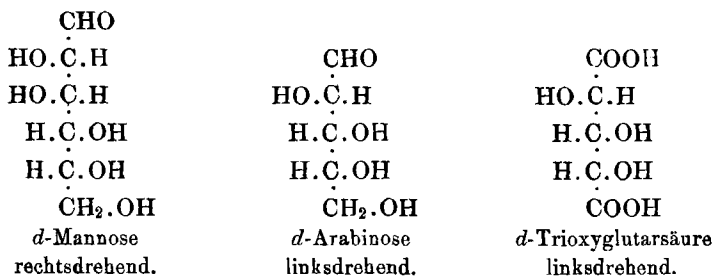
²⁾ Holleman, Lehrb. d. organ. Chem. S. 233.

auffallend, dass aus einer Zuckergruppe mit 6 C-Atomen eine Säure mit 5 C-Atomen entsteht.

Bei näherer Betrachtung aber wird diese Reaction erklärlich und lässt sich sogar ableiten. Es sei vorausgeschickt, dass die Zucker und namentlich *d*-Mannose ziemlich labile Körper sind. So liefert z. B. Mannose schon beim Erhitzen mit Wasser auf 140° Furfurol¹⁾, ebenso wie Salepschleim, das Polysaccharid der Mannose, bei der Destillation mit verdünnter Säure Furfurol in geringer Menge liefert, eine Reaction, die sonst als Characteristicum für Pentosen und Pentosane gilt. Lobry de Bruyn und van Eckenstein²⁾ beobachteten, dass Lösungen von Monosen bei Gegenwart selbst sehr verdünnter Alkalien, Erdalkalien, Natriumacetat, Ammoniak etc. ihre Rotation änderten. Sie fanden, dass jeder der Zucker Mannose, Fructose und Glucose unter geeigneten Bedingungen theilweise in die beiden anderen übergehe, dass nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand eintrete. Sie setzen für den Vorgang die Gleichung:



Wenn nun bei der Oxydation von *d*-Mannose aus irgend welchem Grund ein C-Atom abgespalten, als Formaldehyd bezw. Ameisensäure oder Kohlensäure wegoxydirt wird, so muss linksdrehende *d*-Trioxyglutarsäure entstehen.



Den Grund für diese Abspaltung müssen wir in unserem Falle wohl in der Art der Bindung der Manuosegruppen in unserem Polysaccharid, dem Salepschleim, suchen; denn wahrscheinlich wird das Polysaccharid schon oxydirt und dadurch gespalten, bevor es durch Hydrolyse in *d*-Mannose übergegangen ist.

III. *d*-Mannose- β -Naphthylhydranon.

Im Anschluss an die früheren Mittheilungen von A. Hilger und S. Rothenfusser³⁾ sei hier noch das Resultat der von Dr. Thamm

¹⁾ E. Fischer und Hirschberger, diese Berichte 22, 365 [1889].

²⁾ Diese Berichte 28, 3078 [1895]. »Ueberführung der Mannose in und Entstehung aus Glucose und Fructose.«

³⁾ Diese Berichte 35, 1841, 4444 [1902].

durchgeführten Untersuchung über das chemische und physikalische Verhalten des Mannose- β -Naphtylhydrazons angefügt.

Zur Darstellung wurden 2 g Mannose, in wenig Wasser gelöst, mit einer warmen Lösung von 2 g β -Naphtylhydrazin in 96-proc. Alkohol gemischt und im verschlossenen Kölbchen bei Seite gestellt. Nach kurzer Zeit begann die Gefässwand, sich mit warzigen Ausscheidungen zu bedecken, welche sich rasch vermehrten. Nach einigen Stunden wurde abfiltrirt, mit etwas Alkohol und Aether gewaschen. Durch Umkrystallisiren wurde der Körper rein weiss erhalten. Die warzigen Aggregate bestanden, wie unter dem Mikroskop sich zeigte, aus lauter zarten, feinen Nadelchen. Nach vorsichtigem Trocknen im evacuirten Schwefelsäureexsiccator schmilzt das Product unter Gasentwicklung bei 186—187°.

0.1685 g Sbst.: 0.3700 g CO₂, 0.0950 g H₂O. — 0.1480 g Sbst.: 12 ccm N (19°, 713 mm).

C₁₆H₂₀O₅N₂. Ber. C 59.96, H 6.29, N 8.77,
Gef. » 59.89, » 6.31, » 8.89.

100 ccm kalter Alkohol lösen 0.052 g Mannose- β -Naphtylhydrazon.

Das reine Naphtylhydrazon ist von weisser Farbe, nicht braun, wie Lobry de Bruyn und van Eckenstein¹⁾ sagten, ist in Alkohol weniger löslich und schmilzt um 30° höher als das Präparat der Genannten, dessen Schmelzpunkt bei 157° liegt.

In einer Veröffentlichung: »Isomerie bei den β -Naphtylhydrazonen der Zucker« sagen Lobry de Bruyn und van Eckenstein, dass die Zucker je nach den Reactionsbedingungen isomere Hydrazone liefern. In alkalisch-alkoholischer Lösung sollen die höher schmelzenden, in schwach saurer, wässriger Lösung die niedriger schmelzenden Producte entstehen. Dies ist nicht der Fall; denn auch in schwach saurer, wässriger Lösung (1.8 g Mannose, 2 g β -Naphtylhydrazinchlorhydrat und 1 g Natriumacetat) entsteht ein nach einmaligem Umkrystallisiren rein weisses Product vom Schmp. 187°.

¹⁾ Diese Berichte 29, Ref. 911, u. Rec. Trav. chim. Pays Bas 1896/97.