

Das Aethylendisulfid (1. Abtheilung) war offenbar durch Oxydation von Aethylensulfhydrat, das sich durch Zersetzung von Aethylensulfocarbonat mit überschüssigem Kalihydrat gebildet hatte, entstanden. Im allgemeinen muss natürlich bei der Darstellung von Aethylensulfhydrat der Luftzutritt möglichst vermieden werden.

Lund, Universitätslaboratorium.

78. W. B. Ellett und B. Tollens: Ueber die Bestimmung der Methyl-Pentosane neben den Pentosanen¹⁾.

(Eingegangen am 17. Januar 1904.)

I. Einleitung und Uebersicht.

Die jetzt zur Bestimmung der Pentosane in den Producten der Natur vielfach angewandte Methode der Destillation dieser Producte mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht, der Ausfällung des so entstandenen Furfurols durch Phloroglucin und der Berechnung des Furfurol-phloroglucides auf Pentosan, besitzt, wie Tollens dies mehrfach hervorgehoben hat²⁾, verschiedene Mängel und Fehlerquellen, sodass die Methode nur als »sogen. conventionelle Methode« bezeichnet werden kann, und man suchen muss, sie zu verbessern.

Eine der Ursachen, welche die Resultate der quantitativen Pentosan-Bestimmungen beeinflussen und unrichtig machen können, ist das, wie Widtsoe, Oshima und Tollens, Sollied³⁾, sowie Votoček nachgewiesen haben, häufige Vorkommen von Methyl-pentosanen in den Substanzen, welche die Pentosane enthalten; denn die Methyl-Pentosane, sowie die hydrolytisch daraus entstehenden Methyl-Pentosen verhalten sich beim Destilliren mit Salzsäure und Fällen der Destillate mit Phloroglucin ganz analog den Pentosanen, indem Methyl-furfurol entsteht, welches als Methyl-furfurol-Phloroglucid gefällt, mit dem Phloroglucid des Furfurols gewogen und auf Pentosan berechnet wird. Man vernachlässigt somit das Methyl-pentosan und findet zu viel Pentosan.

¹⁾ Auszug aus der Inaug.-Diss. von Dr. W. B. Ellett, Göttingen 1904, und einer ausführlicheren, im *Journal für Landwirthschaft* und in der *Zeitschrift des Vereins der deutschen Zuckerindustrie* erscheinenden Abhandlung.

²⁾ s. z. B. diese Berichte 36, 261 [1903].

³⁾ Chemiker-Zeitung 1901, 1138.

Nöthig ist folglich, die beiden Phloroglucide zu trennen, und es ist dies auch von Votoček¹⁾ im Jahre 1897 versucht worden. Er fand, dass im Gegensatze zu dem in Alkohol unlöslichen Furfurol-Phloroglucide, sich das Methyl-furfurol-Phloroglucid leicht in Alkohol löst. 1898 oder 1899 theilte Votoček²⁾ jedoch mit, dass er die Versuche wegen zu geringer Genauigkeit der Resultate aufgegeben habe.

Uns jedoch hat der Wunsch, eine, wenn auch nur bedingt brauchbare Methode zur Trennung der beiden Phloroglucide zu finden, veranlasst, die Versuche der Trennung mittels Alkohol aufzunehmen, und wir sind auf dem Wege zu dem bezeichneten Ziele soweit gelangt, wie es jetzt möglich zu sein scheint.

Wir destilliren zu diesem Zwecke die Substanz, welche Pentosan und Methyl-pentosan enthält, mit Salzsäure, fällen die gemengten Phloroglucide des Furfurols und des Methyl-furfurols aus, filtriren, waschen, trocknen und wägen sie, extrahiren sie dann mit Alkohol, wobei das Methyl-furfurol-Phloroglucid in Lösung geht, und trocknen und wägen das als Rückstand gebliebene Furfurol-Phloroglucid.

Aus dem Letzteren wird das Pentosan mittels der Kröber'schen Tabelle ermittelt, und aus der Differenz der beiden Wägungen, d. h. dem Methyl furfurol-Phloroglucid, berechnen wir durch von uns aufgestellte Formeln das Methyl-pentosan.

Zur Ermittlung des Verhältnisses zwischen Methyl-pentosan und Methyl-furfurol-Phloroglucid haben wir, da reines Methyl-pentosan kaum³⁾ bekannt oder zu erreichen ist, eine Methyl-pentose, und zwar Rhamnose, verwandt, welche uns in schön krystallisirtem, reinem Zustande von Hrn. Rud. Geigy in Basel gesandt wurde und für welche wir diesem Herrn unseren besten Dank aussprechen.

Hr. Dr. Ellett hat wechselnde Mengen Rhamnose mit Salzsäure destillirt, die aus den Destillaten gefällten Methyl-furfurol-Phloroglucide gewogen und das Verhältniss von Phloroglucid zu Rhamnose durch eine Formel und eine mittels dieser berechneten Tabelle festgelegt.

Aus der so ermittelten Rhamnose berechnet man dann das Methyl-pentosan unter der Annahme, dass dieses zur Rhamnose

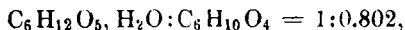
¹⁾ Diese Berichte 30, 1195 [1897].

²⁾ Chem. Centralbl. 1899, I, 642; daselbst nach Zeitschr. f. Zucker-Ind. in Böhmen 23, 229.

³⁾ Man könnte an die von Salkowski mittels Fehling'scher Lösung gefällten Pentosane denken.

sich verhält wie u. a. die Stärke zur Glucose, d. h., dass zwischen den beiden Stoffen ein Unterschied von 1 Mol. Wasser vorhanden ist.

Da nun die krystallisirte Rhamnose noch 1 Mol. Krystallwasser enthält, so gelangt man von der krystallisirten Rhamnose zum Methyl-pentosan nach



d. h. durch Multiplication mit 0.802, oder — genügend genau — mit 0.8.

II. Versuche mit Rhamnose.

Je 0.050–0.200 g krystallisirte Rhamnose wurden in dem bekannten Furfurol-Destillirapparate mit 100 ccm Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht destillirt, indem zuerst 30 ccm und so viele ccm, wie in der zugesetzten Rhamnoselösung an Wasser enthalten waren, abdestillirt wurden; dann wurden, wie üblich, 30 ccm Salzsäure zugesetzt, 30 ccm abdestillirt u. s. w., bis in einigen Tropfen der destillirenden Flüssigkeit kein Methyl-furfurol mehr nachweisbar war, d. h. bis in diesen auf einem Uhrglase aufgefangenen Tropfen eine Lösung von Phloroglucin in Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht keine Gelbfärbung mehr hervorbrachte.

Die vereinigten Destillate wurden mit der genügenden Menge (stets das der angewandten Rhamnose gleiche, vorher in etwas Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht gelöste Quantum) Phloroglucin versetzt. Am folgenden Tage wurde das Phloroglucid auf der Saugpumpe in mit Asbest beschickten Porzellan-Gooch-Tiegeln gesammelt, mit 150 ccm Wasser gewaschen und im Wassertrockenschrank getrocknet, wobei die Tiegel nicht gestellt, sondern des besseren Trocknens halber auf die Seite gelegt wurden. Das Erkalten der Tiegel im Exsiccator, sowie das Wägen derselben geschah auf die von Kröber beim Furfurol-Phloroglucide angewandte Weise in verschlossenen Wägegläsern.

Hr. Dr. Ellett hat die von ihm erhaltenen Einzelzahlen in seiner Dissertation auf S. 22 und 23 aufgeführt, und man sieht dort, dass die zwischen den Parallelversuchen vorgekommenen Differenzen nur wenige Milligramme betragen.

In der folgenden Tabelle finden sich die Mittelzahlen der in je 4–7 Einzelversuchen mit den betreffenden Mengen Rhamnose erhaltenen Methyl-furfurol-Phloroglucide.

	Angewandt Rhamnose g	Erhalten Phloroglucid g	Verhältniss von Phloroglucid:Rhamnose
1.	0.050	0.0252	1 : 1.984
2.	0.075	0.0419	1 : 1.789
3.	0.100	0.0587	1 : 1.703
4.	0.125	0.0766	1 : 1.632
5.	0.150	0.0979	1 : 1.532
6.	0.175	0.1166	1 : 1.501
7.	0.200	0.1364	1 : 1.466

Man sieht, dass (wie auch in Votoček's Versuchen) die erhaltene Phloroglucid-Ausbeute mit steigenden Rhamnose-Mengen relativ zunehmen, was mit der Löslichkeit des Methyl-furfurol-Phloroglucides in der Salzsäure und im Waschwasser zusammenhängt.

Eine mittels der obigen Zahlen hergestellte Curve zeigt regelmässigen Verlauf.

Mittels der Zahlen No. 1, 4 und 7, haben wir die (nachher etwas abgerundete) Formel:

$$\text{Rhamnose} = \text{Ph. } 1.65 - \text{Ph}^2. 1.84 + 0.010^1).$$

in welcher Ph. die in Gramm angegebene Menge Methyl-furfurol-Phloroglucid bedeutet, berechnet, welche für die obigen Phloroglucidzahlen Rhamnose-Mengen liefert, welche von den angewandten höchstens um 1 mg differiren.

Um Zeitersparniss zu bieten, hat Hr. Dr. Ellett für die beim Methyl-pentose-Bestimmen gewöhnlich vorkommenden Mengen an Methyl-furfurol-Phloroglucid, d. h. von 0.010 g bis 0.140 g, eine Tabelle²⁾ berechnet, in welcher man, analog wie in der Kröber'schen Tabelle für das Furfurol-Phloroglucid³⁾ nur die abgewogenen Mengen Phloroglucid aufzusuchen braucht, um die entsprechende Menge an Rhamnose zu finden.

Wünscht man die Muttersubstanz der Rhamnose, d. h. das Rhamnosan oder das Methyl-pentosan zu finden, so multiplicirt man (s. o.) den Rhamnose-Werth mit 0.8 (genauer mit 0.802).

III. Versuche mit Rhamnose und Arabinose.

Wenn, wie wohl fast immer, in den mit Salzsäure destillirten Materialien neben Methyl-pentosan auch Pentosan vorhanden ist, erhält man, wie oben erwähnt wurde, Gemenge der Phloroglucide des Methyl-furfurols und des Furfurols, welche voneinander getrennt werden müssen.

Zu dieser Trennung haben wir, wie oben angegeben ist, Alkohol benutzt, in welchem, wie schon Votoček angab, das Phloroglucid des Furfurols unlöslich (oder schwer löslich), dasjenige des Methyl-furfurols dagegen löslich ist.

Um dem Gegenstande näher zu treten, hat Hr. Dr. Ellett zuerst mit reinem Furfurol auf die von Kröber beschriebene Weise Furfurol-Phloroglucid dargestellt, getrocknet, gewogen, dies dann mit

¹⁾ Die genauere Formel ist: Rhamnose = Ph. 1.6467 - Ph². 1.842 + 0.009673.

²⁾ Siehe die ausführliche Abhandlung.

³⁾ Journ. f. Landwirtsch. 1900, 379; Zeitschr. f. physiol. Chem. 36, 239, Anhang [1903].

Alkohol extrahirt, wieder getrocknet und gewogen, wobei sich nur geringe Differenzen zeigten.

Die Extraction mit Alkohol geschah auf die folgende Weise, welche wir auch später beibehalten haben:

Die Tiegel mit dem gewogenen Phloroglucide wurden in kleine Bechergläser gesetzt, in die Tiegel wurden 15—20 cem Alkohol von 95° Tr. gegossen, die Bechergläser mit den Tiegeln wurden auf einem Wasserbade ca. 10 Min. lang auf ca. 60° erhitzt, darauf wurden die Tiegel auf die gewöhnliche Saugvorrichtung gesetzt, worauf der Alkohol etwas gefärbt abfloss. Hierauf wurden die Tiegel in den Bechergläsern noch 2—3 Mal mit Alkohol übergossen, erwärmt und abgesogen, wobei der Alkohol farblos abliefl. Die Tiegel wurden dann 2 Stdn. lang im Wassertrockenschrank getrocknet und darauf gewogen.

Als Resultat von derartigen Versuchen zeigte sich ein geringer Gewichtsverlust von je 0.0004—0.0018 g, der folglich fast in der Fehlergrenze der Methode liegt, und man kann das Furfurol-Phloroglucid praktisch als unlöslich in Alkohol betrachten.

Um Gemenge von Methyl-furfurol-Phloroglucid und Furfurol-Phloroglucid in dieser Hinsicht, und zugleich die Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung von Methyl-Pentosen und Pentosen zu prüfen, hat Dr. Ellett je 0.025—0.175 g Rhamnose mit je 0.050—0.200 g Arabinose in verschiedenen Combinationen mit Salzsäure destillirt, die aus den Destillaten gefällten »Gesamt-Phloroglucide« gewogen, auf die beschriebene Weise mit Alkohol extrahirt und wiedergewogen.

Die Differenz beider Wägungen wurde mittels der oben angegebenen Formel auf Rhamnose, und das von Alkohol nicht gelöste mittels Kröber's Tabelle auf Arabinose berechnet. Mit 12 solchen Combinationen in 42 Einzelversuchen (s. Dissertation) sind die Versuche ausgeführt worden, und es hat sich dabei ergeben, dass die Zahlen, obgleich sie im allgemeinen recht gut unter einander stimmen, doch Differenzen aufweisen, welche grösser sind als man wünscht, und zwar ist meistens etwas mehr, sowohl an Arabinose als auch an Rhamnose, gefunden worden als angewandt, wie sich aus folgenden Beispielen ergibt:

Angewandt			Aus den Phlorogluciden berechnet		
Arabinose	Rhamnose	Summe	Arabinose	Rhamnose	Summe
g	g	g	g	g	g
0.050	0.050	0.100	0.0523	0.0556	0.1079
0.100	0.100	0.200	0.1098	0.0973	0.2071
0.150	0.150	0.300	0.1625	0.1445	0.3070
0.125	0.0625	0.1875	0.1248	0.0632	0.1880

Vielleicht rührt dies daher, dass ein 2—3-maliges Erwärmen und Absaugen des getrockneten, gemengten Phloroglucides bei etwas grösseren Mengen nicht genügend ist, um alles Methyl-furfurol-Phloroglucid zu lösen¹⁾.

Einstweilen kann man in Ermangelung einer besseren Methode zur Bestimmung von Methyl-pentosanen neben Pentosanen die von uns ausgearbeitete Methode als »conventionelle Methode« anwenden, deren Formel, sobald andere Methyl-Pentosen als Rhamnose, z. B. die Fucose, in dieser Hinsicht näher untersucht sein werden, vielleicht etwas verändert werden muss.

Jedenfalls kommen die obigen Zahlen der Wahrheit sehr viel näher als diejenigen, welche man erhält, wenn man unter Vernachlässigung der Gegenwart von Methyl-furfurol das »Gesamt-Phloroglucid« auf Arabinose (resp. Pentose im allgemeinen) berechnet. Es ergibt sich dies aus der folgenden Zusammenstellung, in welcher die oben angeführten Zahlen der angewandten Gewichte an Arabinose und Rhamnose, des erhaltenen Gesamtphloroglucides und der aus dem Letzteren ohne Berücksichtigung des Gehaltes an Methyl-furfurol-Phloroglucid berechneten Mengen an Arabinose und Pentose im allgemeinen aufgeführt sind.

Erhalten Gesamt- Phloro- glucid	Entsprechend nach Kröber's Tabelle		Angewandt waren		
	entweder Arabinose	oder Pentose im allgemeinen	Arabinose	Rhamnose	Summe
0.0711	0.0843	0.0772	0.050	0.050	0.100
0.1517	0.1729	0.1582	0.100	0.100	0.200
0.2329	0.2610	0.2392	0.150	0.150	0.300
0.1445	0.1649	0.1509	0.125	0.0625	0.1875

IV. Anwendung der Methode auf einige Naturproducte.

Hierzu haben wir besonders Substanzen gewählt, aus welchen bereits durch Hydrolyse Methyl-pentosen abgeschieden sind, oder welche beim Destilliren mit Salzsäure Methyl-furfurol geliefert haben.

Aus *Fucus* und *Laminaria* ist von Günther²⁾, Müther und Tollens, aus *Traganth* von Widtsoe und Tollens Fucose dargestellt worden, aus den Glykosiden der *Aurantiaceen* ist von Dehn,

¹⁾ S. a. Votoček.

²⁾ Die Citate der betreffenden Abhandlungen finden sich in der Dissertation, sowie in unserer ausführlichen Abhandlung.

Will, Taurer, Votoček Rhamnose erhalten. Das japanische Nori hat Oshima und Tollens Methyl-furfurol gegeben. Ueber Pfeffer s. Jäger und Unger. Mit Fucus hat Sollied Methylfurfurol-Reaktionen erhalten¹⁾).

Dr. Ellett hat die genannten Substanzen mit Salzsäure von 1.06 spec. Gew. destillirt, die »Gesamt-Phloroglucide« gewogen, durch Alkohol das Methyl-furfurol-Phloroglucid entfernt und das rückständige Furfurol-Phloroglucid gewogen.

Aus dem Furfurol-Phloroglucid wurde mittels Kröber's Tabelle das Pentosan, und aus dem als Differenz beider Wägungen ermittelten Methyl-furfurol-Phloroglucid mittels der von Ellett berechneten Tabelle die Rhamnose gefunden. Aus Letzterer endlich durch Multiplication mit 0.8 das Methyl-Pentosan.

Die Mittelzahlen aus je 2—5 Einzelversuchen (s. Dissertation) sind folgende:

Substanzen	Pentosan	Methyl- pentose (Rhamnose)	Methyl- pentosan
	pCt.	pCt.	pCt.
Fucus	6.33	4.33	3.46
Laminaria	9.33	2.05	1.64
Nori	2.59	1.53	1.22
Traganth, gelb	42.45	7.28	5.82
Krappwurzel I.	11.18	3.45	2.76
» II	9.32	2.10	1.68
Pomeranzen	5.52	8.22	6.58
Orangenschalen, innere Schicht . .	18.27	2.94	2.35
Pfeffer, schwarz	5.65	3.92	3.14
Derselbe, vorher mit Alkohol extrahirt	6.12	3.40	2.72
Pfeffer, weiss, extrahirt	1.83	4.97	3.98

V. Versuche der Darstellung von Methyl-pentosen aus Materialien, welche Methyl-furfurol geliefert haben.

Anhang über Tetrosen

1. Hydrolyse von Pomeranzen und Pfeffer.

Durch 8-stündige Hydrolyse von 1000 g gemahlener grüner Poma aurantii immatur. mit 6 Liter Wasser und 180 g concentrirter Schwefelsäure im kochenden Wasserbade erhielten wir nach dem Abpressen, Neutralisiren mit Calciumcarbonat, Eindampfen, Extrahiren mit Alkohol u. s. w. Syrupe, aus welchen mit Phenylhydrazin nichts zu gewinnen war, welche aber, nach wiederholtem Abscheiden von Gummisubstanzen in Alkohol, schliesslich eine kleine Quantität Krystalle gaben.

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1901, 1138.

Diese waren nach dem Abpressen auf Thon und dem Umkrystallisiren mit Blatkohle rein und weiss und zeigten genau die Drehung der Rhamnose

$$[\alpha]_D = \frac{1.6 \cdot 0.346 \cdot 20}{0.6754 \cdot 2} = + 8.2^\circ,$$

und ebenfalls die Anfangsdrehung der Rhamnose nach links.

Es ist dies Resultat in genauem Einklange mit den von Dehn und Anderen (s. o.) beschriebenen Darstellungen von Rhamnose.

Aus den Hydrolysationsflüssigkeiten von 1 kg weissen Pfeffers, welcher vorher mit Alkohol und Wasser extrahirt worden war, gelang es nicht, direct etwas Greifbares abzuscheiden, obgleich selbst die letzten Flüssigkeiten Fehling'sche Lösung stark reducirten. Die Versuche sollen mit Anwendung verschiedener Hydrazine wiederholt werden.

2. Anhang. Vorläufige Mittheilung über Tetrose.

Eine aus arabonsaurem Calcium, Wasserstoffsuperoxyd und Eisenacetat hergestellte kleine¹⁾ Quantität Tetrose (*l*-Erythrose) lieferte nach den Resultaten vorläufiger Versuche, welche durch mit grösseren Mengen anzustellende zu controlliren sind, beim Erhitzen mit Salzsäure Milchsäure.

Es wäre die Bildung von Milchsäure, wenn sie sich bestätigt, eine Gruppenreaction der Tetrosen, welche den analogen Reactionen der Hexosen (Lävulinsäure-Bildung), der Pentosen (Furfurol-Bildung), und der Methylpentosen (Methyl-furfurol-Bildung) mit Salzsäure entsprechen und die Auffindung der Tetrosen oder Tetrosane erleichtern würde.

Vielleicht zeigt die von mir vor längerer Zeit²⁾ gefundene Entstehung von Milchsäure beim Erhitzen von Methylenitan oder roher Formose mit Salzsäure oder Schwefelsäure die Gegenwart von Tetrose in diesen Syrupen an.

¹⁾ Wir müssen die schlechte Ausbeute an Zucker, über welche Ruff (diese Berichte 34, 1364 [1901], klagt, bestätigen.

²⁾ Diese Berichte 16, 920 [1883]; Landw. Vers.-Stat. 29, 381 [1883]; s. a. Wehmer u. Tollens, Ann. d. Chem. 243, 338.