

## Über das Arbutin.

Von J. Habermann.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1883.)

Im Jahre 1875 haben H. Hlasiwetz und ich in diesen Sitzungsberichten (Bd. 71, II. Abth.) Beobachtungen über das Arbutin mitgetheilt, welche von den bis dahin gemachten Wahrnehmungen anderer Forscher insoferne erheblich verschieden waren, als wir als Spaltungsproducte des Glucosides nicht allein Glucose und Hydrochinon, sondern stets auch Methylhydrochinon, und zwar alle drei Körper bei verschiedenen Experimenten in solch unveränderten Mengenverhältnissen beobachtet hatten, dass wir uns veranlasst sahen, die bis dahin geltende Arbutin-formel zu rectificiren und durch eine solche zu ersetzen, welche der neu aufgefundenen Thatsache Rechnung trug. Zu diesem Vorgehen hatten wir, wie ich meine, in Hinblick auf die zahlreichen Beobachtungen, die wir in häufiger Wiederholung der Versuche gemacht haben, ein volles Recht, trotzdem es schwer begreiflich schien, wie die Chemiker, welche sich vor uns mit dem gleichen Gegenstande beschäftigt hatten, einen Körper von so auffälligen Eigenschaften, wie sie dem Methylhydrochinon zukommen, übersehen konnten. Indessen wird vielleicht schon das, was ich zunächst mittheilen werde, in dieser Richtung manche Bedenken zerstreuen und sicherlich werden die von mir neuerlich gemachten Beobachtungen, über die ich in dem späteren Theil der Abhandlung berichten werde, Manches bringen, was zur Stütze der von Hlasiwetz und mir aufgestellten Formel des Arbutins dienen kann.

---

In einer auf das Arbutin bezüglichen Abhandlung von A. Kawalier (diese Sitzungsberichte IX. Bd., 290.), welche die

Auffindung des Glucosides, seine Zusammensetzung etc. zum Gegenstand hat, finden sich Bemerkungen, welche hier angeführt zu werden verdienen. Auf Seite 296 heisst es: „In den Blättern der Bärentraube ist eine Substanz enthalten, die, ähnlich dem Emulsin, die Fähigkeit besitzt, das Arbutin in Zucker und Arctavin (Hydrochinon) zerfallen zu machen. Aus einer Mutterlauge, aus welcher Arbutin auskrystallisirt war, liessen sich nach mehrere Wochen langem Stehen Krystalle von Arctavin erhalten, die früher nicht nachgewiesen werden konnten.“ In den Mutterlauge des Arbutins hat K. nach derselben Quelle Zucker und einen Stoff, das Ericolin nachgewiesen, von welchem er auf Seite 297 angibt, dass er durch Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure zerfällt und dabei ein flüchtiges Öl liefert, welches er unter der Benennung Ericinol beschreibt und das bei der Verbrennung einen Kohlenstoffgehalt von  $68 \cdot 15\%$  und einen Wasserstoffgehalt von  $9 \cdot 37\%$  ergab. Der Kohlenstoffgehalt des Ericinols stimmt aber in geradezu auffälliger Weise mit demjenigen des Methylhydrochinons, dessen Formel  $C_7H_8O_2$   $67 \cdot 90\%$  Kohlenstoff verlangt, während die beiden Verbindungen in ihrem Gehalt an Wasserstoff allerdings einen sehr erheblichen Unterschied zeigen. Wenn man indessen berücksichtigt, was Hlasiwetz und ich in der obcitirten Abhandlung über das Verhalten des Methylhydrochinons in wässriger Lösung, über seine Abscheidung aus einer solchen in öligen Tröpfchen u. s. w. sagen und dies damit zusammenhält, dass K. die Kohlenstoff- Wasserstoffbestimmung des Ericinols mit  $0 \cdot 135$  Grm. einer Substanz ausführte, von der er sagt, „dass das Öl, was zur Analyse diente, durch mehrere Tage Gelegenheit hatte Sauerstoff aufzunehmen“, dann wird man die Ansicht nicht allzu gewagt finden, dass K. unreines Methylhydrochinon in Händen hatte, und zwar, als Spaltungsproduct des Arbutins, neben Hydrochinon und Glucose.

Diese Vermuthung ist umso gerechtfertigter, als, wie ich später zeigen werde, die von dem Genannten zur Reinigung des Arbutins aufgewendeten Operationen und Reagentien allein genügen, um das Glucosid, ohne das Vorhandensein eines besonderen Fermentes, zu spalten.

Ob Kavalier dann auch bei der Spaltung des gereinigten Arbutins Ericinol beobachtete, lässt sich aus seinen Angaben mit

einiger Sicherheit nicht entnehmen, wenn man es auch vermuthen darf. Er sagt nämlich in Bezug auf das Krystallisiren des Aretuvins aus der wässerigen, mit Thierkohle behandelten Lösung auf Seite 293: „Bei langsamem Verdunsten an einem kühlen Orte setzen sich braun gefärbte, zolllange, halbzolldicke Krystalle ab. Die braune Farbe rührt von einer geringen Menge einer Verunreinigung her“, während wir (Hl. und ich) uns über das Abscheiden des Hydrochinons folgendermassen äussern: „Die etwas gefärbte Flüssigkeit liess beim langsamen Verdunsten Krystalle anschliessen, die nach und nach ein sehr beträchtliches Volumen erreichten, und von sehr schön ausgebildeten Formen waren.

In dem Maasse aber, als die Flüssigkeit so langsam verdunstete, schied sich auch neben diesen Krystallen wieder ein bräunlich gefärbtes Öl aus“ u. s. w.

Es ist nun wohl denkbar, dass auch K. diese ölige Abscheidung beobachtete, sie indessen als verunreinigende Beimengung auffasste und ihr demgemäss keine weitere Beachtung schenkte.

Ähnliche Überlegungen lassen sich an die Arbeiten von A. Strecker (Annal. d. Chem. und Pharm. 107, 228 und 118, 292) nicht knüpfen. Derselbe macht keinerlei Angaben über die Beschaffenheit der bei der Darstellung und Reinigung des Arbutins erhaltenen Mutterlaugen und auch keine über jene Laugen, welche er bei der Abscheidung und dem Umkrystallisiren des Hydrochinons erhalten hat, obwohl in letzterer Beziehung auch die Möglichkeit vorliegt, dass Strecker die Krystalle, welche er durch Ausschütteln der mit verdünnter Schwefelsäure gekochten Arbutinlösung mittelst Äther und Abdunsten des letzteren erhalten hat, für die weitere Untersuchung unmittelbar verwendete, denn er sagt auf Seite 230 (Ann. 107): „Schüttelt man die (Arbutin)-Lösung, nachdem sie längere Zeit im Kochen erhalten wurde, mit Äther und verdampft man den ätherischen Auszug, so hinterbleiben farblose Krystalle, die im Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Dieselben sind mit dem von Kawalier durch Einwirkung von Emulsin auf Arbutin erhaltenen, Aretuvin genannten Stoff identisch. Die Untersuchung ergab das interessante Resultat, dass sie nichts anderes als Hydrochinon sind, in jeder

Beziehung übereinstimmend mit dem von Wöhler aus Chinasäure und Chinon dargestellten Körper. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen“ u. s. w. Es folgen nun weitere Angaben über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Hydrochinons, während von einer vorherigen Reinigung mit keiner Sylbe Erwähnung geschieht. Freilich kann trotzdem die Reinigung vorgenommen worden sein und ich muss daran umso eher glauben, als ich bei meinen oft wiederholten Spaltungen den Ätherauszug in keinem Falle in einem Zustand erhielt, welcher nach der äusseren Beschaffenheit die sofortige Verwendung desselben für die Analyse etc. gestattet hätte.

Bemerkenswerth erscheinen mir einige Angaben von Zwenger und Himmelmann, welche sie in ihrer Publication „Über Chinasäure, Ericinon und Arbutin“ machen. Dieselben, welche das Arbutin aus den Blättern von *Pyrola umbellata* dargestellt haben, geben auf Seite 206 an, dass sie aus dem wässerigen Auszuge nach der Behandlung desselben mit basisch-essigsäurem Blei nicht unmittelbar Krystalle des Arbutins, welches sich unter ähnlichen Verhältnissen bei der Verarbeitung der Bärentraube leicht auszuschcheiden pflegt, erhalten konnten, dass die eingedampfte Masse aber stets eine, alkalische Kupferlösung leicht reducirende Substanz enthielt und dass sie einmal aus dem Syrup direct Hydrochinon erhielten, wozu sie bemerken, dass es offenbar durch freiwillige Spaltung entstanden sei. Man kann der Auffassung, dass das Hydrochinon und, zum Theil wenigstens, auch die reducirende Substanz (Glucose) hier als Spaltungsproducte des Arbutins auftreten, nur beistimmen, ohne aus dem Nichtvorhandensein einer das Methylhydrochinon andeutenden Bemerkung, irgend welche weiter gehende Schlussfolgerung machen zu dürfen; denn ein Übersehen des Methylhydrochinons erklärt sich unter obigen Verhältnissen durch seine grosse Löslichkeit im Wasser, sowie durch sein Aussehen im nicht gereinigten Zustande.

Dass indessen Zwenger und Himmelmann das Methylhydrochinon in Händen hatten, scheint mir unzweifelhaft aus dem hervorzugehen, dass sie auf Seite 205 über das Hydrochinon, respective über Uloth's Ericinon sagen: das Hydrochinon erhält man, „wenn es auch durch öftere Sublimation weiss

erhalten wurde, stets mit fremden Stoffen verunreinigt, so dass es nicht nur eine abweichende procentische Zusammensetzung, sondern selbst andere Eigenschaften zeigt. Nach Beobachtungen von Uloth färbt sich das Ericinon mit der Zeit immer dunkler, schmolz bei etwas niedrigerer Temperatur, wie Hydrochinon und wurde durch Eisenchlorid nicht verändert. Da wir aber gefunden haben, dass Ericinon, welches Uloth selbst dargestellt hat, beim Behandeln mit salpetersaurem Silberoxyd in der Kochhitze, je nach der Menge Silberlösung entweder grünes Hydrochinon oder Chinon lieferte, so geht aus dieser Reaction, in Verbindung mit den anderen Eigenschaften dieses Körpers, unzweifelhaft hervor, dass das sogenannte Ericinon nur unreines Hydrochinon gewesen ist.“ Vergleicht man nun aber das Vorstehende und das, was Uloth in seiner Abhandlung über Brenzcatechin und Ericinon (Ann. d. Ch. und Pharm. 111) bezüglich Reindarstellung und Beschaffenheit des Körpers sagt, mit den von Hlasiwetz und mir über die Eigenschaften des Methylhydrochinons gemachten Angaben, welche unter Anderem besagen, dass diese Verbindung mit Eisenchlorid keine Ausscheidung des grünen Hydrochinons gibt, Silbernitrat beim Erhitzen reducirt und den Geruch des Chinons entwickelt, so kann kein Zweifel darüber bestehen, dass das von Zwenger und Himmelmann als Hydrochinon aufgefasste Ericinon im Wesentlichen aus Methylhydrochinon bestand und dass also auch Zwenger und Himmelmann, Zucker, Hydrochinon und Methylhydrochinon als Spaltungsproducte des Arbutins erhalten haben.

H. Schiff endlich macht in seiner ersten Abhandlung, betitelt: „Zur Constitution des Arbutins“ (Ann. d. Ch. und Pharm. 153, 247) über Darstellung, Reinigung und Spaltung des Glucosides keinerlei Angaben. Er führt an, dass ihm (zur Darstellung von Acetyl- und Benzoylderivaten etc.) „nur etwa 20 Grm. dieses kostbaren Materials zu Gebote standen“ und sagt über dieses Arbutin in seiner zweiten, 13 Jahre später erschienenen Abhandlung, welche, wie ich gleich bemerken will, die unmittelbare Veranlassung bildet, dass ich mich des Gegenstandes neuerlich bemächtigt habe, auf Seite 161 (Ann. Ch. und Pharm. 206): „das Präparat, welches zu meinen früheren Versuchen gedient hatte, verhielt sich wie eine einheitliche Substanz.“ Das Material für

seine zweite Versuchsreihe aber waren etwa 20 Grm. Rückstände, welche von einem unter Piria dargestellten Arbutinpräparat herührten und eine fast schwarze, voluminöse, in Wasser lösliche Masse bildeten, welche durch wiederholtes Behandeln mit Bleiessig und Schwefelwasserstoff, so wie durch fractionirte Krystallisation gereinigt wurden.

Ich bin bemüssigt, dies hier hervorzuheben, in Hinblick auf mancherlei Differenzen, welche sich zwischen den Beobachtungen Schiff's und meinen eigenen ergeben haben, sowie auch mit Rücksicht auf eine Bemerkung dieses Autors, welche er in seiner zweiten Abhandlung über die Qualität des Arbutins gemacht hat, welches der Untersuchung von Hlasiwetz und Habermann zu Grunde lag, und auf die ich später zurückkommen werde. Für einen Theil seiner in der zweiten Abhandlung mitgetheilten Versuche (Elementaranalyse, Bestimmung des Schmelzpunktes und des Wassergehaltes) hat Schiff ein im Jahre 1870 oder 1871 bezogenes Trommsdorff'sches Präparat benützt, welches er als „sehr rein“ bezeichnet und von dem er auf Seite 164 in Bezug auf die Ergebnisse der Elementaranalysen und Schmelzpunktbestimmungen verschiedener Fractionen sagt, dass sie sich (die Tabelle mit jenen Angaben), wie man sogleich ersieht „auf eine physikalisch und chemisch homogene Substanz bezieht“.

Auch das von Hlasiwetz und mir vor acht Jahren benützte „schöne, ganz reine Präparat“ war von Herrn H. Trommsdorff in Erfurt bezogen und wir kamen demnach nicht in die Lage, Beobachtungen über die bei der Darstellung des Rohpräparates erzielten Mutterlaugen zu machen, was auch in unserem Falle ganz bedeutungslos ist, weil die Spaltung des Arbutins uns unmittelbar zur Auffindung des Methylhydrochinons als drittes Spaltungsproduct geführt hat. Da uns das Arbutin ursprünglich allein das Material für die Darstellung des Hydrochinons bilden sollte, so wäre es begreiflich, wenn wir die Spaltung mit dem Trommsdorff'schen Präparat ohne vorherige Reinigung auch dann noch ausgeführt hätten, wenn dasselbe weniger schön und rein gewesen wäre, als es in Wirklichkeit war. Für bestimmte Zwecke wurde überdies das Arbutin durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Wie übrigens die von uns (Hl. und Hb.) seiner Zeit mitgetheilten Beobachtungen beweisen, hatten wir auch gar keinen Grund an der Reinheit unseres Arbutins zu zweifeln und es war mir eine Überraschung neben den mancherlei Bemerkungen, welche H. Schiff in seiner zweiten Publication über die Constitution des Arbutins gegen unsere Arbeit vorbrachte, auch die Vermuthung zu finden, dass das von uns benützte Präparat vielleicht eine zweite Krystallisation von einer grösseren Arbutindarstellung war. Diese Vermuthung und ebenso die Thatsache, dass Fittig in seinem Grundriss der organischen Chemie die Ansicht ausspricht, das Arbutin möchte zuweilen Methylarbutin beigemischt enthalten und dass Schiff und A. Michael zu derselben Vorstellung gelangten, hätten mich nicht bestimmen können, auf den Gegenstand noch einmal zurückzukommen. Denn der Vermuthung des ersteren wird es genügen, die in allen Details klaren Angaben unserer Abhandlung entgegenzuhalten, und die Gründe, welche den Ansichten von Fittig und Michael zur Stütze dienen, sind mir zur Stunde unbekannt, trotz der Publication des Letztgenannten über die Synthese des Methylarbutins. (Berl. Berichte 14, 2097.) Aus diesem Aufsätze will ich nur hervorheben, dass Michael das zu dieser Synthese erforderliche Methylhydrochinon aus Arbutin, wie er ausdrücklich hervorhebt, genau nach der von uns gegebenen Vorschrift dargestellt hat, also einen sehr wesentlichen Theil unserer Angaben bestätigt fand, während er beobachtete, dass der Schmelzpunkt des Methylarbutins nicht, wie Schiff angegeben hat (Berl. Bericht 15, 1842), bei 175 oder bei 142, sondern bei 169° liegt, dass sein synthetisch gewonnenes Methylarbutin durch Eisenchlorid nicht gebläut wird, während Schiff diese Färbung für alle seine Fractionen nachgewiesen hat. Nach diesen Ausführungen ist es schwer verständlich, wenn Michael dann sagt: „Die Eigenschaften (welche ?) des Methylhydrochinons scheinen mir entschieden für die Auffassung zu sprechen, dass das Arbutin ein Gemenge von Hydrochinon- und Methylhydrochinonglucosiden bildet.“

Bevor ich nun dazu übergehe, dasjenige zu besprechen, was sonst noch gegen die Arbeit von Hlasiwetz und Habermann vorgebracht wurde, um daran die Ergebnisse meiner Untersuchung zu knüpfen, will ich das im Vorstehenden Gesagte in dem

Hinweise zusammenfassen, dass bis zu dem durch jene Arbeit erbrachten Nachweise, dass das Methylhydrochinon neben Hydrochinon und Glucose ein normales Spaltungsproduct des Arbutins bildet, drei Untersuchungen vorlagen, welche sich mit der Spaltung des Arbutins befassten und dass es zum Mindesten wahrscheinlich ist, dass in zwei Fällen nicht zwei, sondern drei Spaltungsproducte des Glucosides, nämlich ausser Glucose und Hydrochinon auch noch Methylhydrochinon erhalten wurden.

Wie schon den bisherigen Ausführungen entnommen werden kann, ist es vor allem H. Schiff, welcher gegen die Arbutinformel  $C_{25}H_{34}O_{14}$  und die damit verknüpfte Ansicht, dass das Arbutin bei der Spaltung durch Emulsin oder verdünnte Schwefelsäure nach der Gleichung:



zerfällt, einen durch mancherlei Gründe gestützten Widerspruch erhebt.

Diese Gründe aber sind etwa die Folgenden:

1. Vor der Untersuchung von Hl. und Hb. wurden bei sämtlichen Analysen Werthe gefunden, welche im Kohlenstoffgehalt um 1—1.5% von dem durch die neu aufgestellte Formel verlangten differiren, während selbst die von Hl. und Hb. mitgetheilten Beleganalysen keine vollständige Übereinstimmung mit den Formelwerthen zeigen.

2. Die von Hl. und Hb. aufgestellte Spaltungsgleichung enthält die sogleich in die Augen springende Anomalie, dass zur Bildung von vier Molekülen Spaltungsproducte nicht drei, sondern nur zwei Moleküle Wasser assimilirt wurden.

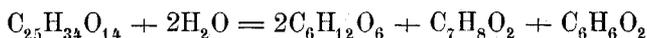
3. Die sämtlichen von Schiff neuerlich untersuchten Arbutinfractionen kennzeichnen sich durch zweifache Schmelzpunkte als Gemische.

4. Dafür spricht auch die procentische Zusammensetzung dieser Fractionen und

5. Die wechselnden Mengen an Hydrochinon und Methylhydrochinon, welche bei der Spaltung von mehreren Fractionen erhalten wurden.

Man ersieht aus diesen fünf Punkten, welche das Wesentlichste der zweiten Schiff'schen Publication mit ziemlicher Genauigkeit wiedergeben, dass die Gründe gerade nicht mit zwingender Gewalt gegen die von Hl. und Hb. aufgestellte Arbutinformel etc. sprechen und ich glaube auch in der Lage zu sein, ihr Gewicht noch erheblich vermindern zu können, wobei ich gleich darauf hinweisen will, dass nur ein Theil des von Schiff Vorgebrachten auf experimenteller Grundlage ruht, der andere Theil aber dergleichen entbehrt. Und diesem letzteren will ich mich zunächst zuwenden.

In sehr nachdrücklicher Weise wird von Schiff die Zersetzungsgleichung



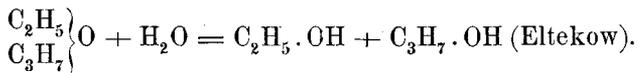
als anomal bezeichnet, weil nach derselben zur Bildung von vier Spaltungsmolekülen nur zwei Moleküle Wasser beansprucht werden.

Mir ist dieser Einwand schwer verständlich und zwar sowohl im Hinblick auf allgemein bekannte Thatsachen, als auch mit Rücksicht auf unsere dermaligen Kenntnisse über die Glucoside und die herrschenden theoretischen Anschauungen. Ich will darauf hinweisen, dass z. B. die Zersetzungsgleichung für das Amygdalin, wie sie sich seit Liebig's und Wöhler's Untersuchung über das Glucosid in allen Büchern, das neue ausgezeichnete Handbuch von Beilstein nicht ausgenommen, findet, der obigen Gleichung ganz analog ist:

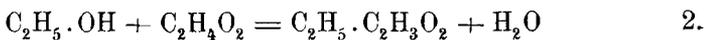
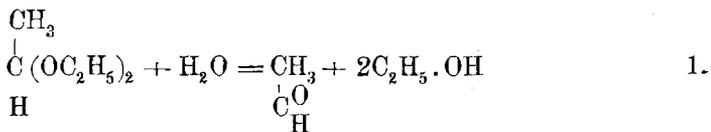


Man wird dagegen nicht einwenden können, dass das Amygdalin zu den wenig zahlreichen stickstoffhaltigen Glucosiden gehört und ihm schon dadurch eine Ausnahmstellung zukommt. Denn, um in der alphabetischen Reihenfolge der Glucoside nicht weiter zu suchen, kann ich darauf die Aufmerksamkeit lenken, dass ein Molekül des stickstofffreien Apiäns,  $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ , unter Bindung von ein Molekül Wasser, in zwei Moleküle Glucose und ein Molekül Apigenin zerfällt, d. h. es wurden zur Bildung von drei Molekülen der Zersetzungsstoffe ein und nicht zwei Moleküle Wasser verbraucht, wie es nach Schiff sein sollte.

Geht man die Glucoside überhaupt nach den für sie aufgestellten Zersetzungsgleichungen durch, wie ich dies nach Beilstein's Handbuch gethan habe, dann begreift man erst recht nicht, worin die Regel, dass bei den Glucosiden für  $n$  Moleküle Zersetzungsproducte,  $(n-1)$  Moleküle Wasser gebunden werden, begründet sein soll, denn von etwa 53 Glucosiden, über die sich in jenem Buche in dem Abschnitte „Glucoside“ Zersetzungsgleichungen finden, fügen sich 29 jener Forderung nicht. Und dieses Zahlenverhältniss wird sich, wie ich meine, bei fortgesetzter Untersuchung der in Rede stehenden Körpergruppe, welche nach unseren heutigen Erfahrungen eine überaus bunte Gesellschaft bilden, noch wesentlich zu Ungunsten der früher ausgedrückten Norm ändern. Aber auch, wenn wir die Kenntnisse berücksichtigen, welche wir bezüglich jener Substanzen besitzen, über deren Stellung im chemischen System schon heute kein Zweifel besteht, lässt sich nicht behaupten, dass jene Regel allgemeine Geltung haben muss. Sie gilt, ohne Frage, bei der Zersetzung der einfachen und gemischten Äther der Fettreihe durch verdünnte Schwefelsäure, wie z. B.



Sie wird gewiss vollkommen richtig sein für die analogen Glycol- und Glycerinverbindungen. Aber diese Regel gilt nicht mehr für die Zersetzung der Acetale und voraussichtlich auch nicht für die Zersetzung der den letzteren analogen Ketonverbindungen. Für die Acetale geben Beilstein (siehe dessen Handbuch, 239) und Würtz (ebendasselbst) an, dass sie beim Erhitzen mit Essigsäure im zugeschmolzenen Rohre zerfallen in Aldehyde und Essigäther und man kann den hiebei stattfindenden Vorgang wohl durch die Gleichungen ausdrücken:



Nach der ersten Gleichung wird beim Zerfallen der Acetale ein Molekül Wasser gebunden und es entstehen drei Moleküle Zersetzungsproducte. Gerade aber das Verhalten der Acetale muss ein besonderes Interesse für die Zersetzung der Glucoside beanspruchen, wenn man bedenkt, dass die Glucose nach der Auffassung von Fittig (Festschrift, Tübingen, L. F. Fues 1871) als ein Aldehydalkohol oder nach V. Meyer (Berl. Berichte 13, 2344) und Th. Zinke (Ann. d. Chem. und Pharm. 216, 286) als ein Ketonalkohol anzusehen ist. Nun wird jedoch vom theoretischen Standpunkte wohl nichts dagegen eingewendet werden können, hinter manchen Glucosiden den Acetalen analoge Verbindungen von Glucosen, Saccharosen mit aromatischen Substanzen zu vermuthen und es erweist sich somit der, von Schiff gegen die von Hl. und Hb. aufgestellte Zersetzungsgleichung des Arbutins erhobene Einwand der Anomalie in jeder Richtung als unbegründet.

---

Indem ich mich nun jenen Punkten des früher angegebenen Resumés zuwende, welche auf einer experimentellen Grundlage ruhen, will ich vor Allem genauen Aufschluss über den Ursprung und die Reinigung des Materials geben, welches ich bei all den Untersuchungen verwendet habe, die im Folgenden besprochen werden sollen.

Das Arbutin (150 Grm.) habe ich von Herrn H. Trommsdorff bezogen und wurde mir dasselbe, über meinen Wunsch, in nicht gereinigtem Zustande nebst einer Menge (200 Grm.) eingedickter Mutterlauge übermittelt. Herr Trommsdorff hatte die grosse Freundlichkeit, die Sendung mit folgender Mittheilung zu begleiten: „Ich sende Ihnen 150 Grm. Arbutin, welches zuerst auskrystallisirt ist und 200 Grm. einer krystallinischen Masse, wie sie erhalten wurde, nachdem die von der ersten und Hauptkrystallisation abfiltrirte Lauge zur Syrupdicke abgedampft worden war. Nach mehrwöchentlichem Stehen ist dieselbe jetzt zu diesem Krystallbrei erstarrt, wozu ich bemerke, dass der Brei durch gelindes Abpressen von der noch weiter bleibenden Mutterlauge befreit worden ist. In Bezug auf die relativen Mengen, in welchen die beiden Producte erhalten wurden, theile ich Ihnen mit, dass auf 105 Grm. der rohen Krystalle 50 Theile der breiförmigen Masse erhalten wurden.“

Ich habe bis jetzt nur die rohen Krystalle verarbeitet und es ist somit constatirt, dass das für das Weitere verwendete Material eine erste Krystallisation und das Hauptproduct von einer grösseren Arbutinbereitung bildet.

Was aber die Beschaffenheit dieser Substanz anbelangt, so bildete dieselbe eine, wenig bräunlich gefärbte, deutlich krystallinische Masse, welche sich in Wasser leicht und vollständig zu einer gefärbten Flüssigkeit löste. Zur Reinigung des Körpers wurde, nach verschiedenen Versuchen, welche im Wesentlichen darauf gerichtet waren, die Anwendung von Blutkohle auf das kleinste Mass einzuschränken, Bleiacetat und Schwefelwasserstoff aber ganz auszuschliessen, das folgende Verfahren eingehalten: 50 Grm. des Präparates wurden zerrieben und in einem Kochkolben am Rückflusskühler mit einer zur vollständigen Lösung ausreichenden Menge Amylalkohol von 127·5 bis 129° Siedepunkt, so lange gekocht, bis sich alles gelöst hatte, was in relativ kurzer Zeit erfolgt war. Die ganz klare, hell gelblich braun gefärbte Lösung wurde siedend heiss mittelst eines Faltenfilters und unter Anwendung eines Dampfbadtrichters möglichst rasch filtrirt. Aus dem Filtrat schied sich die Substanz als krümliche Krystallmasse sofort nach beginnender Abkühlung rasch aus und wenn die Abkühlung vollendet war, nahm die Krystallisation nicht mehr wesentlich zu. Die krystallinische Ausscheidung wurde nach mehrstündigem Stehen mit einem Pistill zu einem Brei zerrieben und die Mutterlauge von den festen Antheilen durch Filtration mittelst Leinwandfilterchen und Wasserluftpumpe getrennt, der Filtrerrückstand in Leinwand und Filterpapier eingeschlagen, in einer Spindelpresse kräftig gepresst und mit dem Presskuchen das Auflösen in Amylalkohol, Filtriren etc. einmal wiederholt. Der sodann resultirende Presskuchen wurde nun durch Auflösen in heissem Wasser, mässig langes Kochen der Lösung mit geringen Mengen Thierkohle und fünfmaliges Umkrystallisiren gereinigt und in systematischer Weise fractionirt krystallisirt. Erhalten wurden vier Fractionen und ein relativ geringfügiger Rest einer gelbbraun gefärbten, krystallinisch erstarrenden Mutterlauge, in welcher Zucker nachgewiesen werden konnte.

Genau in derselben Weise und mit dem gleichen Erfolge wurde das restliche Roharbutin in einer zweiten Operation gereinigt.

Die ersten Fractionen, welche in beiden Fällen die weitaus reichsten waren, krystallisirten, wie alle andern Fractionen aus den wässerigen Lösungen in zwei bis drei Centimeter langen, wawellitartig oder büschelförmig gruppirten, rein weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche ein durchaus gleichartiges Aussehen hatten und auch unter dem Mikroskop keinerlei Verschiedenartigkeit erkennen liessen. Alle Fractionen wurden in wässriger Lösung durch Eisenchloridlösung blau gefärbt, kurz alle Fractionen hatten nicht allein das Aussehen homogener Substanzen, sondern sie hatten alle das Aussehen und Verhalten des Arbutins, wie es von Kawalier und anderen Forschern beschrieben wurde.

Mit diesem Material habe ich, wie gesagt, die Versuche ausgeführt, welche ich im Folgenden beschreiben, vorher jedoch bemerken will, dass beim Abdestilliren des Amylalkohols im Vacuo und auf dem Wasserbade, von den diesbezüglichen Mutterlaugen, eine geringe Menge eines bräunlich gelb gefärbten Rückstandes hinterblieb, welcher krystallinisch erstarrte, der sich in Wasser leicht und vollständig löste und in dem sich ausser einem Rest von Arbutin mittelst der Trommer'schen Probe, Zucker, aber nicht mit Sicherheit, Hydrochinon oder Methylhydrochinon nachweisen liess.

---

Krystallwasser. Aus der Formel, welche Kawalier für das lufttrockene und für das bei 100° getrocknete Arbutin aufstellt, berechnet sich der Gehalt an Krystallwasser zu 4·69%; aus der von Strecker aufgestellten hingegen zu 3·2%. Zwenger und Himmelmann fanden einmal 2·99%; bei Krystallen einer zweiten Darstellung hingegen bei zwei Bestimmungen 11·31 und 11·58% bei 100° vertreibbares Krystallwasser. Schiff fand, nach seiner zweiten Abhandlung, den Gehalt an Krystallwasser für sieben Fractionen zwischen 2·10 und 4·80 liegend und im Mittel zu 3·78%. Er bemerkt hiezu, dass es nicht ganz leicht ist, Arbutin von constantem Wassergehalt zu bekommen, so wie, dass das Arbutin auch im festen Zustande für die Feuchtigkeit der Luft sehr empfindlich ist.

Ich habe den Krystallwassergehalt der lufttrockenen Substanz durch Trocknen bei  $100^{\circ}$  im Vacuo in dem von mir vor einiger Zeit construirten Trockenapparat (Verhandl. des naturforschenden Vereines in Brünn, 16. Bd.) bestimmt und bei den verschiedenen Fractionen die folgenden Procentzahlen erhalten: 2.29, 3.24, 3.08, 1.92, 2.29, 2.46, d. i. im Mittel 2.55%.

Schon bei der in Gemeinschaft mit Hlasiwetz ausgeführten Untersuchung hatten wir beobachtet, dass das Arbutin ziemlich hygroskopisch ist. Doch damals haben wir den Gegenstand nicht weiter verfolgt. Im Hinblick darauf, dass Schiff in besonderer Weise hervorhebt, dass wir nur bei recht sorgfältig ausgeführter (oder, wie es hätte heißen sollen, recht sorgfältig vorbereiteter) Analyse die verlangten Zahlen gefunden haben, schien es mir nothwendig, auch diese Eigenschaft genauer zu studiren, wozu mich dann noch weiter die nicht unerheblichen Differenzen in den Angaben über den Krystallwassergehalt bestimmten.

Um über die Hygroskopicität des Arbutins ins Klare zu kommen, wurden beim 1. Versuch 0.3942 Grm. der lufttrockenen Substanz in einem doppeltglasirten Porcellanschiffchen von bekanntem Gewichte abgewogen, das Ganze im Vacuo bei  $100^{\circ}$  bis zur Gewichtconstanz getrocknet, gewogen; sodann an einem staubfreien Orte der Zimmerluft ausgesetzt, nach längerer Zeit gewogen, wieder getrocknet und gewogen, u. s. w.; kurz gesagt, es wurde abwechselnd das Gewicht der bei  $100^{\circ}$  getrockneten und der mit Feuchtigkeit gesättigten Substanz bestimmt. Die Dauer der Einwirkung der feuchten Luft auf das Arbutin war verschieden; sie schwankte zwischen 8 Stunden und 5 Tagen, ohne dass dadurch das Resultat beeinflusst worden wäre. Die beobachteten Gewichte sind die folgenden:

1. Versuch. Gewicht der lufttrockenen Substanz sammt Schiffchen  
7.2887 Grm.

	Gewicht der	
bei $100^{\circ}$ getrockneten	{	mit Feuchtigkeit gesättigten
	Substanz	
7.2790 Grm.		7.2903 Grm. Nach 14stündigem Stehen in der Zimmerluft.
		7.2904 Grm. Nach weiteren 8 Stunden.
		7.2904 Grm. Nach weiteren 16 Stunden.

2. Versuch. Gewicht der lufttrockenen Substanz sammt Schiffchen  
7·2717 Grm.

Gewicht der	
bei 100° getrockneten	mit Feuchtigkeit beladenen
Substanz	
7·2626 Grm.	7·2738 Grm. nach 48stündigem Stehen in der Zimmerluft.
7·2610 Grm.	7·2740 Grm. nach weiteren 72 Stunden.

Die Menge der beim zweiten Versuche angewendeten lufttrockenen Substanz betrug 0·3783 Grm.

Aus diesen Zahlenwerthen lässt sich das Folgende berechnen: Bei dem ersten Versuche erlitt die lufttrockene Substanz durch das Trocknen bei 100° einen Verlust von 2·46%, während die Gewichtszunahme durch Absorption der Feuchtigkeit der Zimmerluft 2·89% betrug. Beim zweiten Versuch wurde ein Trockenverlust von 2·82% und eine Gewichtszunahme von 2·91% constatirt. Ein Vergleich dieser Zahlen ergibt das gewiss interessante Resultat, dass das Arbutin nach dem Trocknen bei 100° im Vacuo, beim Stehen in der Zimmerluft sein Gewicht durch Absorption von Feuchtigkeit um dieselbe Grösse vermehrt, als es beim Trocknen durch Wasserabgabe verloren hatte.

Der Gehalt an Krystallwasser aber ergibt sich nach den bei der Absorption der Feuchtigkeit erhaltenen Zahlen zu

2·90% während die Formel  $C_{25}H_{34}O_{14} + H_2O$   
 3·12% und die Formel  $C_{12}H_{16}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$   
 3·20% Krystallwasser verlangen.

Die Zahl 2·90 stimmt sehr gut mit dem einen der von Zwenger und Himmelmann beobachteten Krystallwassergehalte (2·99%), weicht indessen nicht unerheblich von dem von der Formel verlangten Werth (3·12%) und noch stärker von der durch Trocknen erhaltenen Zahl (2·55%) ab. Alle diese Umstände scheinen mir zu beweisen, dass man es im Arbutin mit einer Substanz zu thun, welche im krystallwasserfreien Zustand ebenso begierig Feuchtigkeit der Luft entzieht, als sie im krystallwasserhaltenden Wasser an die mit Feuchtigkeit nicht gesättigte Luft, und zwar nach deren Feuchtigkeitsgehalt und Temperatur

wechselnde Mengen Krystallwasser abgibt. Es steht diese letztere Anschauung im völligen Einklange mit der Beobachtung Kawaliers, welche dahin geht, dass die Krystalle des luft-trockenen Arbutins Wasser abgeben, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren.

Selbstverständlich beziehen sich die mitgetheilten Beobachtungen auf verschiedene Fractionen.

#### Verhalten des Arbutins bei höherer Temperatur.

Nach einer von Kawalier gemachten Bemerkung (Seite 292) verliert das bei 100° getrocknete Arbutin durch Erhitzen bis zum Schmelzen nichts mehr an Gewicht. Strecker hat eine für die Elementaranalyse bestimmte Menge von Arbutin bei 170° geschmolzen und bei der Analyse für den Kohlenstoff eine Zahl gefunden, welche um 0.6% grösser ist als die von einer bei 100° getrockneten Substanz herrührende und sich derjenigen erheblich nähert, welche die Formel  $C_{25}H_{34}O_{14}$  verlangt. Nach den Angaben von H. Schiff endlich (Berl. Berichte 14, 302) erleidet Arbutin beim Erhitzen keine Spaltung.

Mit diesen Angaben lassen sich die Beobachtungen, welche ich über das Verhalten des Arbutins bei höherer Temperatur gemacht habe, nur zum geringsten Theil in Einklang bringen und theile ich darum die diesbezüglichen Versuche mit allen Details mit.

1. Versuch. Eine gewogene Menge Arbutin, der ersten Fraction angehörig, wurde in einem Platinschiffchen zunächst bei 100° im Vacuo bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann in einem gewöhnlichen Luftbade aus Kupfer, das in einem mit Glasthüre versehenen Holzkästchen untergebracht war, bei einer Temperatur von durchschnittlich 147° erwärmt. Die Temperatur schwankte nur innerhalb weniger Grade und war nur ein einziges Mal und zwar gleich zu Beginn des Experimentes während kurzer Zeit auf 164° gestiegen.

Das Platinschiffchen stand im Trockenschrank auf einer Glasplatte, möglichst nahe an dem Thermometergefäss. Das Thermometer war ein gewöhnliches von Grad zu Grad getheiltes Luftbadthermometer. Über den Verlauf des Versuches kann ich

die folgenden Zahlenwerthe und sonstigen Wahrnehmungen mittheilen:

Gewicht des leeren Platinschiffchens . . . . .	8·2367	Grm
Gewicht des Platinschiffchens + der lufttrocknen Substanz . . . . .	8·5489	„
Gewicht des Platinschiffchens + b. 100° getrockneter Substanz . . . . .	8·5429	„
Gewicht des Schiffchens + der Substanz nach dem Erwärmen, 1. Wägung . . . . .	8·5266	„
Gewicht des Schiffchens + der Substanz nach dem neuerlichen Erwärmen, 2. Wägung . . . . .	8·4869	„
Gewicht des Schiffchens + der Substanz nach dem neuerlichen Erwärmen, 3. Wägung . . . . .	8·4672	„
Gewicht des Schiffchens + der Substanz nach dem neuerlichen Erwärmen, 4. Wägung . . . . .	8·4508	„
Gewicht des Schiffchens + der Substanz nach dem neuerlichen Erwärmen, 5. Wägung . . . . .	8·4390	„

Beim Öffnen des noch heissen Trockenschrankes konnte das Entweichen von, die Schleimhaut der Augen reizenden Dämpfen wiederholt wahrgenommen werden, während die Substanz selbst schon nach dem ersten Erhitzen vollständig geschmolzen war und nach dem Erkalten eine schwach gelb gefärbte, vollständig amorphe, etwas rissige Masse bildete, welche durch das fortgesetzte Erwärmen, wenigstens dem Anscheine nach, zähflüssiger wurde, sich bei der dritten Wägung um eine Nuance stärker gebräunt zeigte und nach der fünften Erwärmung merklich stärker gefärbt war.

Der Rückstand zeigte sich in Wasser mit hellbrauner Farbe löslich, die Lösung hatte einen schwach bitteren Geschmack und wirkte überaus energisch reducirend auf alkalische Kupferoxydlösung. Beim freiwilligen Verdunsten trocknet sie gummiartig ein, und der Rückstand zeigt keine Spur einer Krystallbildung. Es unterliegt keinem Zweifel, dass der Körper Glucosan oder vielleicht auch ein Gemenge dieser Verbindung mit Levulosan repräsentirt. Auf das letztere scheint die grosse Hygroskopicität des beim Erwärmen erhaltenen Rückstandes hinzudeuten. Ver-

gleichet man nun aber das bei der fünften Wägung erhaltene Gewicht mit jenem, welches nach dem Trocknen bei 100° beobachtet wurde, so ergibt sich eine durch das Erhitzen über 100° bedingte Gewichtsabnahme von 0·1039 Grm. oder von 33·92% der bei 100° getrockneten Substanz. Bei dem vorstehenden, wie bei dem folgenden Versuche wurde das Erhitzen zwischen je zwei Wägungen durch 6 bis 7 Stunden fortgesetzt.

2. Versuch. Derselbe wurde im Allgemeinen in ganz analoger Weise, wie der eben geschilderte ausgeführt und bestanden die Abweichungen darin, dass nicht das bisher gebrauchte, sondern ein anderes, dem früheren ganz ähnliches Thermometer zur Verwendung kam, und dass die Temperatur nur für kurze Zeit auf 147° stieg und sonst fast stets innerhalb der Grenzen 133 bis 136° schwankte.

Gewicht des leeren Platinschiffchens . . . . .	8·2367 Grm.
Gewicht des Schiffchens + d. lufttrocknen Substanz	8·5686 „
Gewicht des Schiffchens + der bei 100° getrockneten Substanz . . . . .	8·5600 „
Gewicht des Schiffchens + d. über 100° (133—136°) erhitzten Substanz, 1. Wägung . . . . .	8·5556 „
Gewicht des Schiffchens + d. über 100° erhitzten Substanz, 2. Wägung . . . . .	8·5413 „
Gewicht des Schiffchens + d. über 100° erhitzten Substanz, 3. Wägung . . . . .	8·5244 „
Gewicht des Schiffchens + der erhitzten Substanz, 4. Wägung . . . . .	8·5090 „
Gewicht des Schiffchens + der erhitzten Substanz, 5. Wägung . . . . .	8·4903 „
Gewicht des Schiffchens + der erhitzten Substanz, 6. Wägung . . . . .	8·4735 „
Gewicht des Schiffchens + der erhitzten Substanz, 7. Wägung . . . . .	8·4657 „

Nach dem ersten Erhitzen war die Substanz vollständig geschmolzen und bildete nach dem Erkalten eine völlig amorphe, durchsichtige und ganz farblose Masse. Bei der vierten Wägung zeigte sie sich schwach gelb gefärbt und erst nach siebenmaligem Erhitzen hatte sie die Farbe von gewöhnlichem, gelbem Candis-

zucker angenommen. Die Gewichtabnahme aber betrug in Bezug auf das Gewicht der bei 100° getrockneten Substanz 0·0943 Grm. oder 29·14<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. Beim Öffnen des Trockenschrankes glaube ich den Geruch nach Methylhydrochinon wiederholt wahrgenommen zu haben. Der amorphe Rückstand erwies sich als, zum grössten Theile unlöslich in absolutem Alkohol, quoll beim längeren Stehen in Berührung damit in einem ungenügend verschlossenen Gefässe auf, verlor seine Durchsichtigkeit und bildete nach tagelangem Verweilen unter den angegebenen Umständen eine schmutzige, gequollene und zerklüftete Masse, welche sich von den Wänden des Schifchens loslöste. Die so veränderte Substanz wurde nach dem Abgiessen des Alkohols ziemlich rasch schmierig und scheint sehr hygroskopisch. Ich gedenke dieses ziemlich auffällige Verhalten des Rückstandes (Glucosan) gegen absoluten Alkohol genauer zu prüfen.

3. Versuch. Um die im Vorstehenden beschriebenen Veränderungen des Arbutins besser verfolgen zu können, habe ich eine gewisse Menge desselben, nach der Beseitigung des Krystallwassers in einem kleinen Retörtchen im Ölbad bei allmählig steigender Temperatur, welche schliesslich 162° erreichte, durch mehrere Stunden erhitzt. Der Körper sinterte und schmolz allmählig und bildete schliesslich eine bräunlichgelb gefärbte Masse, welche nach dem Erkalten in Wasser gelöst und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt wurde.

Nach dem Abdestilliren des Äthers und dem Abdunsten der letzten Antheile desselben, hinterblieb eine nicht gerade sehr reichliche, aber immerhin bemerkenswerthe Menge eines krystallinischen Rückstandes, welcher ausser den ziemlich charakteristischen Formen des Hydrochinons auch blättchenförmige Krystalle von der Gestalt derjenigen des Methylhydrochinons erkennen liess, welche als solche auch daran erkannt werden konnten, dass sie sich im Gegensatze zu den nadelförmigen Krystallen des Hydrochinons in Benzol von gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit lösten. Die von der ätherischen getrennte, wässrige Lösung reducirte alkalische Kupferoxydlösung.

4. Versuch. Ganz reines Arbutin in der Menge von etwa 1 Grm. wurde ohne vorherige Trocknung in einem kleinen Retörtchen der trockenen Destillation unterworfen, wobei die

Mündung des Retortenhalses unter das Wasser einer mit diesem gefüllten kleinen Vorlage tauchte.

Die Substanz schmolz ohne sich zu färben unter Entwicklung von Wasserdämpfen, welchen sehr bald Dämpfe folgten, die sich im Retortenhalse zu einem hellgelben Öle verdichteten, das, in relativ reichlicher Menge auftretend, zum Theile im Halse des Retörtchens zu einer schwach gelb gefärbten, krystallinischen Masse erstarrte, welche in Wasser leicht löslich war. Gleichzeitig färbte sich der Inhalt des Retörtchens immer dunkler und ging schliesslich unter starkem Aufschäumen in einen schwarzen, kohligen Rückstand über. Nach beendigter Destillation wurde das im Retortenhalse festgewordene mittelst des Wassers der Vorlage in Lösung gebracht und diese Lösung mit dem gleichen Volumen Äther geschüttelt.

Die ätherische, von der wässerigen Lösung hierauf mittelst Scheidetrichter getrennt und durch ein kleines, trocknes Filterchen filtrirt, hinterliess nach Beseitigen des Äthers einen reichlichen, krystallinischen, von einem öligen Antheile durchtränkten Rückstand, welcher den charakteristischen Geruch der Producte der trockenen Destillation des Zuckers zeigte und von dem sich ein Theil bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol mit Leichtigkeit löste, während ein anderer, sehr wenig gefärbter Antheil ungelöst hinterblieb. Dieser in Benzol unlösliche Rest, durch Abdrücken zwischen Filterpapier und Abdunsten an der Luft vom Benzol befreit, löste sich leicht in Wasser und gab, mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid versetzt und bis zum Auftreten des Chinongeruches erwärmt, nach dem Abkühlen eine reichliche Ausscheidung der charakteristischen, metallglänzenden Nadeln von Chinhydrin. Besser noch gelang die Darstellung des letzteren, wenn eine mit Eisenchlorid oxydirte Lösung des obigen Rückstandes nach dem Erkalten mit einer nicht veränderten wässerigen Lösung desselben zusammengebracht wurde. Durch diese Reaction aber ist der in Benzol unlösliche Antheil des Ätherauszuges als Hydrochinon sichergestellt.

Die Benzollösung hinterliess nach dem Abdunsten des Lösungsmittels einen blätterig krystallinischen Rückstand, welcher von einer gelben, nach verbranntem Zucker riechenden Lauge durchtränkt war. Zur Beseitigung der letzteren wurde der

Rückstand mit wenig Wasser gelöst und die Lösung durch ein kleines, nasses Filterchen filtrirt, wobei ein klares und fast farbloses Filtrat resultirte, welches beim Verdunsten des Wassers theils am Boden und theils an der Oberfläche ein Öl genau unter jenen Umständen absonderte, welche ich beim Abdunsten einer wässerigen Lösung von Methylhydrochinon stets beobachtet habe, und, wie stets in dem letzterem Falle, erstarrte das Öl nach dem vollständigen Verdunsten des Wassers zu einer weichen, blätterig krystallinischen Masse. Die wässerige Lösung dieser krystallinischen Substanz gab mit Eisenchlorid keine Chinhydronekrystalle, reducirte aber beim Erwärmen Silbernitratlösung unter Entwicklung des Geruches von Chinon und unter Abscheidung des Silbers, theils in Form von Flocken, theils als Spiegel. Es zeigte also die Substanz bei allen diesen Reactionen das Verhalten des Methylhydrochinons, mit dem sie unfraglich identisch ist. Als weitere Folge aber ergibt sich aus dieser Thatsache, dass das von Uloth bei der trockenen Destillation der Abdampfrückstände wässeriger Auszüge verschiedener Pflanzen der Familie der Ericineen erhaltene „Ericinon“ (Ann. d. Chem. und Pharm. 111, 222), nicht, wie Zwenger und Himmelmann als unzweifelhaft angeben, Hydrochinon, sondern, wie ich das bereits an einer früheren Stelle ausgesprochen habe, ein Gemenge von Hydrochinon und Methylhydrochinon gewesen ist.

In seinem ganzen Verhalten gegen höhere Temperatur aber zeigt das von mir untersuchte Arbutin, entgegen den von Schiff an seinem Präparat gemachten Wahrnehmungen, grosse Ähnlichkeit mit Äsculin, Salicin etc., d. h. es zerfällt hiebei gleich diesen und liefert gut charakterisirte Spaltungsproducte nämlich Glucosan, Hydrochinon und Methylhydrochinon.

Diese Verschiedenheiten in den Beobachtungen verschiedener Experimentatoren lassen, wenn man die Richtigkeit mancher Beobachtungen nicht anzweifeln will, die Annahme Schiff's gerechtfertigt erscheinen, dass es mehrere Arbutine pflanzlichen Ursprunges geben muss.

Darauf deutet auch die früher erwähnte Angabe Streckers hin, welcher bei der Verbrennung eines bei 170° geschmolzenen Arbutins einen Kohlenstoffgehalt fand, welcher denjenigen, den die Formel  $C_{12}H_{16}O_7$  verlangt, erheblich übersteigt, während eine

bei 100° getrocknete Probe diesen Gehalt nicht erreicht, ich aber im Vorstehenden gezeigt habe, dass mein Präparat schon weit unter 170° continuirlich Hydrochinon und Methylhydrochinon verliert und schliesslich Glucosan zurückbleibt, dessen Kohlenstoffgehalt wesentlich geringer ist als der von der Formel  $C_{12}H_{16}O_7$  verlangte.

Schmelzpunkt. Gewisse Unregelmässigkeiten, welche man bei der Bestimmung des Schmelzpunktes des Arbutins beobachtet hat, bilden einen Hauptstützpunkt der Ansicht, dass das von Hlasiwetz und Habermann untersuchte Arbutin ein Gemenge gewesen sei. Ich habe in Folge dessen diese Eigenschaft des Glucosides mit aller Sorgfalt studirt und will in dem Folgenden alle darauf bezüglichen Wahrnehmungen mittheilen.

Das von mir verwendete Geisler'sche Thermometer mit Milchglasscala und Theilung von 90 bis 210° C. zeigte den Siedepunkt um einige Zehntelgrade zu hoch liegend. Ich habe diesen Fehler indessen, aus Gründen, welche sich aus meinen Mittheilungen von selbst ergeben werden, nicht weiter bertek-sichtigt.

Das zur Schmelzpunktbestimmung eingehaltene Verfahren, war von dem gewöhnlich beobachteten in keiner Weise verschieden, d. h. die fein zerriebene und bei 100° im Vacuo getrocknete Substanz wurde in ein capillares Röhrchen an dem trichterförmig erweiterten Ende eingefüllt, durch Klopfen etc. an das andere in eine haarfeine Spitze ausgezogene Ende gefördert, diese Spitze zugeschmolzen, das Röhrchen an das Thermometer so befestigt, dass der die Substanz enthaltende Theil desselben das Thermometergefäss berührte und das Ganze in einem Ölbad bei sehr allmählig gesteigerter Temperatur erhitzt.

Die bei den einzelnen Versuchen gemachten Beobachtungen sind die folgenden:

1. Versuch. Verwendet wurde eine bei der Reinigung des Arbutins erzielte erste Fraction.

Die Substanz war bei 143·5° zum allergrössten Theil zu einem farblosen Öle geschmolzen, welches indessen selbst bei 147° eine wolkige Trübung erkennen liess.

Nach dem völligen Erkalten und auch noch vier Stunden später, hatte der Inhalt des Röhrchens das Aussehen von

ungefärbtem, durchsichtigem, stellenweise etwas getrübttem Glase und dieses Aussehen blieb beim neuerlichen Erhitzen bis nahe an  $128^{\circ}$  fast ungeändert.

Bei dieser Temperatur wurde die Substanz sehr rasch undurchsichtig, allem Anscheine nach krystallinisch und bildete den äusseren Eigenschaften nach ein homogenes Ganzes. Das Schmelzen trat bei diesem zweiten Erhitzen indessen erst bei etwa  $160^{\circ}$  ein und war bei  $161\cdot5$  vollendet. Abermals auf die Zimmertemperatur abgekühlt, war die Substanz auch nach 18 Stunden noch glasartig und durchsichtig, trübte sich beim neuerlichen Erhitzen schon vor  $128^{\circ}$ , war bei diesem Temperatursgrade vollständig undurchsichtig, begann zwischen  $158$  und  $159^{\circ}$  zu erweichen, bei  $161\cdot4^{\circ}$  zu schmelzen und war bei  $162\cdot4^{\circ}$  vollständig geschmolzen.

2. Versuch. Die Substanz gehörte der dritten Fraction derjenigen Reindarstellung an, bei welcher das für den ersten Versuch verwendete Material als erste Fraction erhalten worden war. Bei  $144^{\circ}$  bildeten sich, zum Theil noch getrübt Tröpfchen und bei  $146\cdot7$  bis  $147^{\circ}$  war der gesammte Röhreninhalt zur klaren Flüssigkeit geschmolzen.

3. Versuch. Für denselben diente ein Antheil der ersten Fraction von der zweiten Reindarstellung als Material. Beobachtet wurde, dass der Körper bei  $132^{\circ}$  in deutlich wahrnehmbarer Weise sinterte, bei  $136$  bis  $137^{\circ}$  zu einem an den Röhrenwänden hängenden trüben Faden zusammenfloss, welcher bei  $139$  zu einem das Röhrechen im ganzen Querschnitt erfüllenden Tröpfchen zusammensank, welches sich bei  $141$  bis  $142^{\circ}$  zu klären begann, bei  $144$  nur noch eine geringfügige, flockige Trübung zeigte und bei  $146^{\circ}$  völlig klar und durchsichtig war. Beim darauffolgenden Abkühlen blieb diese Probe in der grösseren Hälfte klar und durchsichtig, begann sich beim neuerlichen Erwärmen schon wesentlich unter  $128^{\circ}$  zu trüben und war etwas über diesem Temperatursgrad vollständig undurchsichtig.

Bei  $156^{\circ}$  begann das Schmelzen; bei  $159$  zeigte sich noch deutliche Trübung und bei  $160\cdot7$  bis  $161$  war die Substanz ganz klar, d. h. völlig geschmolzen.

4. Versuch. Zur Anwendung kamen Theile der zweiten Fraction von der zweiten Reindarstellung und bestand eine kleine

Abweichung bei diesem Experimente darin, dass das gepulverte Arbutin in dem Röhrechen mittelst eines feinen Platindrahtes zusammengedrückt wurde. Bei  $131.7$  bis  $132^\circ$  trat Sinterung ein bei  $136$  bis  $137^\circ$  war das Arbutin fadenförmig zusammengeronnen, worauf sich zwei, durch ein Luftbläschen von 3 bis 4 Mm. Länge getrennte Tröpfchen bildeten, welche bei steigender Temperatur insoferne ein etwas verschiedenes Verhalten zeigten, als das Durchsichtigwerden, das vollständige Schmelzen bei dem unteren Tröpfchen stets etwas früher, das Erstarren hingegen stets etwas später eintrat als bei dem oberen Tröpfchen, Verschiedenheiten also, welche sich durch die trotz alles Rührens immer noch ungleichförmige Erwärmung des Ölbad, durch die etwas differente Lage der Tröpfchen etc. in einfacher Weise erklären lassen. Beide Tröpfchen waren bei  $142$  bis  $144^\circ$  nur noch wenig getrübt, und bei  $145.5$  bis  $146.5$  ohne irgend welche Trübung.

Auf die Zimmertemperatur abgekühlt, waren beide Tröpfchen drei Stunden nachher noch klar und glasartig. Bei dem neuerdings vorgenommenen Erwärmen wurden sie nahe an  $128^\circ$  vollständig undurchsichtig und waren bei  $162^\circ$  völlig geschmolzen.

Wenn ich die auf die Schmelztemperatur gemachten Wahrnehmungen zusammenfasse und als Schmelzpunkt diejenige Temperatur bezeichne, bei welcher jede Trübung verschwunden war, dann glaube ich das Folgende sagen zu können:

1. Alle in Untersuchung gezogenen, bei zwei verschiedenen Reindarstellungen erhaltenen Arbutinfraktionen zeigen zwei verschiedene Schmelzpunkte, von welchen der eine zwischen  $144$  und  $146^\circ$ , der andere aber nahe bei  $162^\circ$  liegt.

2. Der erste, niedrigere Schmelzpunkt ist dem bei  $100^\circ$  im Vacuo getrockneten Arbutin eigen, während der andere höher gelegene dem vorher geschmolzenen Präparate zukommt.

3. Der zweite höhere Schmelzpunkt scheint sich beim neuerlichen Schmelzen im capillaren Röhrechen nicht mehr erheblich zu ändern.

4. Das geschmolzene Arbutin erstarrt beim Abkühlen zu einer amorphen, glasartigen Masse, welche beim neuerlichen Erwärmen bei etwa  $128^\circ$  wieder vollkommen undurchsichtig und wahrscheinlicher Weise krystallinisch wird.

Die Schmelzpunkte, welche Schiff in seiner mehrfach erwähnten Arbeit, sowie in einer späteren Mittheilung (Berl. Ber. 14, 2561) angibt, liegen, wie hervorgehoben zu werden verdient, den von mir beobachteten Schmelzpunkten fast durchgehend sehr nahe, ja stimmen damit zum Theil vollständig überein. Aber ein grosser Unterschied ist gleichwohl vorhanden.

Während Schiff bei jeder Fraction die beiden Schmelzpunkte bei einer und derselben Bestimmung, also bei continuirlich steigender Temperatur wahrgenommen hat, habe ich den zweiten, höheren Schmelzpunkt stets erst dann beobachten können, wenn die Substanz einmal geschmolzen und nach dem durch Abkühlung bewirkten Erstarren wieder erwärmt wurde. Andere Differenzen scheinen mir so wenig wichtig, dass ich glaube dieselben ignoriren zu können. Worin aber die Ursache der einen hervorgehobenen Verschiedenheit zu suchen ist, darüber können wohl Vermuthungen, aber keine Erklärungen ausgesprochen werden und ich unterlasse es darum mich darüber weiter zu ergehen. Anders liegen die Umstände bezüglich der von mir beobachteten zweierlei Schmelzpunkte. Für das Auftreten derselben kann, wie ich glaube, eine plausible Erklärung in den Mittheilungen gesucht werden, welche ich früher über das Verhalten des Arbutins bei höherer Temperatur gemacht habe und nach denen das Arbutin wahrscheinlicher Weise während des ersten Schmelzens Zersetzung erleidet, so dass man es beim Schmelzen der wieder erstarrten Masse nur dem Anscheine nach noch mit einer chemisch homogenen Substanz, thatsächlich aber mit einem Gemisch der Zersetzungsproducte des Arbutins zu thun hat. Aber auch die Schwierigkeit, den ersten Schmelzpunkt nur einigermaßen genau zu erhalten, findet in diesem Verhalten und in den sonstigen Eigenschaften des Glucosides namentlich in dessen Hygroskopicität eine genügende Erklärung.

Endlich glaube ich aus dem Umstande, dass die zweiten Schmelzpunkte bei sämtlichen Fractionen fast vollständig übereinstimmen, den Schluss ziehen zu dürfen, dass sie sich auf Gemenge von gleicher qualitativer und quantitativer Zusammensetzung beziehen und diese Schmelzpunkte bilden somit ein Argument, welches nicht dagegen, sondern dafür spricht, dass das von mir untersuchte Arbutin ein chemisches Individuum und

kein Gemenge bildet. Was aber von diesem Präparat gilt, das muss nach meinen Wahrnehmungen auch seine volle Geltung bezüglich desjenigen Arbutins haben, welches den Gegenstand der Untersuchung von Hlasiwetz und mir im Jahre 1875 bildete und es erscheint die Vermuthung Schiffs, dass wir es mit einem Gemenge zu thun hatten, auch im Hinblick auf die bei der Bestimmung des Schmelzpunktes gemachten Beobachtungen nicht gerechtfertigt, während sie bei allen, einmal geschmolzenen Präparaten aller Wahrscheinlichkeit nach volle Geltung hat.

Was sodann die Angaben Streckers über den Schmelzpunkt anbelangt, so beschränken sich dieselben darauf, dass er in Bezug auf eine für die Elementaranalyse bestimmte Substanz in einer Anmerkung sagt „b. geschmolzen bei 170°“, woraus nicht gefolgert werden muss, dass damit der Schmelzpunkt gemeint ist. Ich hebe dies hervor, weil sich in chemischen Werken mehrfach die Angabe findet, dass Strecker den Schmelzpunkt des Arbutins zu 170° bestimmt hat. Endlich sei noch darauf hingewiesen, dass über das Methylarbutin drei Schmelzpunkte nämlich 142, 169 und 175° vorliegen und eine Entscheidung darüber, welche Beobachtung die richtige ist, im Augenblick nicht zu treffen ist. Höchstens kann bemerkt werden, dass 142° der Schmelzpunkt des Methylarbutins nicht zu sein scheint, dass dies vielmehr annähernd der Schmelzpunkt des eigentlichen Arbutins  $C_{25}H_{34}O_{14}$  sein dürfte. Unter allen Umständen aber wird es nothwendig sein, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen, eine Absicht, welche auszuführen H. Schiff auch schon angekündigt hat.

**Zusammensetzung.** In Bezug auf die folgenden Resultate, welche die Ergebnisse der quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffes und des Wassertoffes in verschiedenen Arbutinfraktionen bilden, habe ich nichts weiter zu bemerken, als dass die sämtlichen Verbrennungen mit aller Sorgfalt ausgeführt wurden, dass die Substanz stets bei 100° im Vacuo getrocknet wurde und sich demgemäss alle Zahlen auf krystallwasserfreies Arbutin beziehen. Verbrannt wurden Proben von allen vier bei der ersten Reindarstellung erhaltenen Fractionen und eine solche von der ersten Fraction der zweiten Reindarstellung.



Kohlenstoff.....	53·48 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
Wasserstoff.....	6·06 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
Sauerstoff.....	40·46 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>

Wie ein Blick auf die ganze Zusammenstellung lehrt, stimmen die zuletzt angeführten Werthe in höchst befriedigender Weise nicht allein mit den von mir neuerlich gefundenen bei allen Fractionen fast vollständig übereinstimmenden Zahlen, sondern auch mit jenen, welche die Formel  $C_{25}H_{34}O_{14}$  verlangt, während sie recht erheblich von den durch die Formeln  $C_{12}H_{16}O_7$  und  $C_{13}H_{18}O_7$  bedingten Werthen differiren.

H. Schiff hingegen findet die Übereinstimmung zwischen den aus der Formel  $C_{25}H_{34}O_{14}$  berechneten und den „bei recht langsamer, sorgfältiger Verbrennung“<sup>1</sup> erhaltenen Zahlen allem Anscheine nach nicht gleich zufriedenstellend, indem er in sehr bestimmter Weise hervorhebt, dass diese Zahlen den Kohlenstoffgehalt noch immer um 0.2—0.3% niedriger angeben, als er durch die Formel  $C_{25}H_{34}O_{14}$  verlangt wird. Dem gegenüber genügt ein Hinweis auf die Beleganalysen unserer chemischen Literatur. Ich erlasse es mir, durch Beispiele darzuthun, dass Elementaranalysen, bei welchen der Kohlenstoffgehalt um 0.2 bis 0.25% kleiner gefunden wurde, als ihn die Formel verlangt, als sehr gute Analysen stets anerkannt worden sind. Immerhin und unter allen Umständen sind Zahlenwerthe mit solcher Übereinstimmung beweiskräftiger für die Richtigkeit der Formel, als Analysen, bei welchen sich der Unterschied zwischen den einzelnen Werthen und der aus der Formel  $C_{12}H_{16}O_7$  berechneten Zahl innerhalb der Grenzen —0.52 und +0.16 bewegt, wie dies bei den vier Analysen, welche Kawalier, den zwei welche Strecker und der einen, welche Zwenger und Himmelmann mittheilen, der Fall ist und die unter einander im Kohlenstoffgehalt bis zu

---

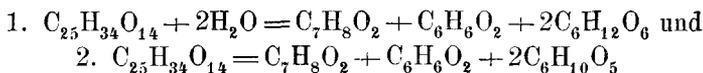
<sup>1</sup> H. Schiff scheint die Publication von Hl. und Hb. nur nach einer Übersetzung oder einem Auszuge zu kennen. Denn anstatt der obigen Worte „  
 „unserer Mittheilung, welche sich dann fortsetzen in  
 „fanden wir auch wirklich Zahlen die unserer Voraussetzung entsprachen“, heisst es in seinem Aufsatz: „Hl. und Hb. sagen, dass sie nur durch langsame und besonders sorgfältige Verbrennung zu höheren Werthen gelangten.“

0·68% differiren. Dieser Thatsache gegenüber erscheint dann auch der Umstand minder bedenklich, dass die obeitirten analytischen Daten der genannten Forscher, von dem für die Formel  $C_{25}H_{34}O_{14}$  berechneten Kohlenstoffgehalt um 0·66 bis 1·34% (und nicht um 1 bis 1·5%) verschieden sind. Sowie man den Unterschied von 0·68% durch verunreinigende Beimengungen, durch die Wirkungen der Hygroskopicität, durch beginnende Zersetzung bei unvorsichtigem Trocknen erklären muss, ebenso wird man die etwas höheren um 1% sich bewegenden Differenzen erklären müssen und erklären dürfen. Wer z. B. kann wohl behaupten, dass die Substanz Strecker's beim Erhitzen auf 170° nicht verändert wurde? Endlich muss ich noch darauf hinweisen, dass die Kohlenstoffgehalte, welche Schiff bei der Analyse von neun der aus den Arbutinresten dargestellten Fractionen gefunden hat, von den durch die Formel  $C_{25}H_{34}O_{19}$  gegebenen Werth in fünf Fällen um  $-0\cdot4$  bis  $+0\cdot32$ , in vier Fällen aber um  $-0\cdot59$  bis  $0\cdot81\%$  verschieden sind und gegenüber dem procentischen Kohlenstoffgehalt der Formel  $C_{12}H_{16}O_7$  um  $0\cdot01$  bis  $1\cdot14\%$  höher gefunden wurden, während das Mittel aus den neun Analysen den Kohlenstoffgehalt zu  $53\cdot36\%$  angibt und dieses demnach der Formel  $C_{25}H_{34}O_{14}$  mit  $53\cdot76\%$  Kohlenstoffgehalt entschieden näher steht als der Formel  $C_{12}H_{16}O_7$ , welche  $52\cdot94\%$  verlangt.

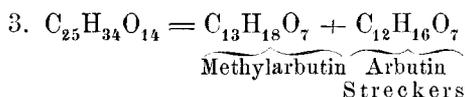
Als Ergebniss des im Vorstehenden über die Zusammensetzung des Arbutins angeführten kann gesagt werden, dass die Analysen von Kawalier, Strecker, Zwenger und Himmelmann und einige Analysen von H. Schiff die Existenz eines Arbutins von der Formel  $C_{12}H_{16}O_7$  annehmen lassen, aber die Nichtexistenz eines Arbutins von der Zusammensetzung  $C_{25}H_{34}O_{14}$  als chemisches Individuum keineswegs beweisen, während die Analysen von Hl. und Hb. die Mehrzahl der Analysen von Schiff und die von mir mitgetheilten das ausser Frage stellen, dass dem gewöhnlich vorkommenden Arbutin diese Formel zukommt.

Verhalten des Arbutins beim Kochen mit Wasser etc.

Die Gesammtheit der Thatsachen, welche über das Arbutin vorliegen, hat in mir den Gedanken wachgerufen, dass sich dasselbe vielleicht nicht allein in der durch die Gleichungen



ausgedrückten Art zersetzen könne, sondern, dass auch ein Zerfallen nach folgender Gleichung möglich ist:



Ich habe einige Versuche unternommen, welche mir nicht allein in dieser Richtung, sondern auch über manche für das Zerfallen des Arbutins wichtige Umstände Aufklärung bringen sollten. Die Resultate, die ich dabei erhalten habe, sind in der ersten Richtung heute noch durchaus unzulänglich, indem es mir nicht gelungen ist, die Verbindungen  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7$  und  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$  als Spaltungsproducte des Arbutins  $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_{14}$  nachzuweisen und ich will nur mittheilen, dass ich gehofft hatte durch die Anwendung bestimmter Temperatursgrade und darauffolgende Einwirkung verschiedener Lösungsmittel ans Ziel zu kommen. Ich behalte mir vor den Gegenstand in dieser Richtung weiter zu verfolgen. Nicht von gleicher Tendenz waren einige Versuche geleitet, welche die Art der Einwirkung von kochendem Wasser etc. auf Arbutin darthun sollten. Hiebei wollte ich vielmehr erfahren, bis zu welchem Grade die bei der Darstellung und Reinigung aufgewendeten Mittel das Arbutin zu verändern vermöchten.

Über die Ausführung der diesbezüglichen Experimente kann ich das Folgende sagen:

1. Versuch. Ganz reines Arbutin wurde in viel Wasser gelöst, etwas aschefreie Thierkohle hinzugefügt, die Lösung zum Sieden erhitzt und in diesem Zustande durch mehrere Stunden erhalten, wobei das abdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wurde.

Nach eingestelltem Kochen blieb die Flüssigkeit in Folge von mancherlei Umständen durch einige Tage stehen, wobei sich in derselben eine leichte Schimmelbildung eingestellt hatte. Die Lösung wurde filtrirt, mit reinem Äther geschüttelt, die ätherische von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und bei der ersteren das Lösungsmittel theils durch Destillation, theils durch Abdunsten

entfernt. Es hinterblieb eine geringe Menge eines schwach gelbbraunen Rückstandes, welcher nach sehr kurzer Zeit theils in Nadeln, theils in Blättchen krystallinisch erstarrte, und aus dem der blätterig-krystallinische Antheil durch Benzol von gewöhnlicher Temperatur ausgezogen werden konnte.

Dieser Auszug hinterliess die Substanz beim Abdunsten des Benzols wieder als blätterig-krystallinische Masse, welche in ihrem Aussehen und Geruch dem Methylhydrochinon ebenso vollständig glich, wie die im Benzol unlöslichen Nadeln dem Hydrochinon.

In der mit Äther geschüttelten, wässerigen Flüssigkeit konnte ich mittelst der Trommer'schen Probe Zucker mit Sicherheit nachweisen.

2. Versuch. Zwei Gramme Arbutin einer ersten Fraction wurden in 200 CC. Wasser gelöst und die Lösung zunächst mit Äther geschüttelt etc., um etwa schon vorhandenes Hydrochinon oder Methylhydrochinon zu constatiren. Dessgleichen wurde die Lösung auf Zucker geprüft und ergaben beiderlei Prüfungen völlig negative Resultate. Nun wurde die Flüssigkeit nach dem Abdunsten der vorhandenen Ätherantheile, mit etwas Thierkohle versetzt und am Rückflusskühler andauernd gekocht. Das Kochen währte 8—10 Stunden und unmittelbar nach Unterbrechung desselben und nach erfolgtem Abkühlen, wurde filtrirt, das Filtrat mit reinem Äther geschüttelt etc. etc. Die schliesslich erhaltenen Resultate mochten in den Mengenverhältnissen sich von den beim ersten Versuch erzielten unterscheiden; in qualitativer Beziehung war ein solcher Unterschied sicherlich nicht vorhanden.

Die bei diesem Versuch erübrigte wässrige Lösung wurde durch Aufkochen von dem gelösten Äther befreit, mit 2 CC. Eisessig versetzt, neuerdings während acht Stunden am Rückflusskühler gekocht, nach dem Erkalten mit Äther geschüttelt und auf Zucker untersucht u. s. w. Der mittelst Äther erzielte Extract wurde in grösserer Menge erhalten, als bei den vorigen Versuchen, war aber mit den dort erhaltenen Rückständen von gleicher Qualität. Ebenso wurde Zucker nachgewiesen.

Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dass das Arbutin schon beim andauernden Kochen mit Wasser und Blutkohle und in stärkerer Masse noch beim Kochen der schwach essigsauren

Lösung, Spaltung erleidet, eine Thatsache, welche das von Kawalier und Zwenger und Himmelmann wahrgenommene Auftreten des Hydrochinons in den von der Darstellung des Arbutins herrührenden Mutterlaugen in genügender Weise erklärt und noch in manch' anderer Beziehung Beachtung verdient.

#### Spaltung des Arbutins mittelst stark verdünnter Schwefelsäure.

Über die Mengenverhältnisse, in welchen die einzelnen Spaltungsproducte beim Kochen einer Arbutinlösung mit verdünnter Schwefelsäure auftreten, kann ich heute nur so viel sagen, dass wenn ich auch die von Hlasiwetz und mir seinerzeit mitgetheilten Resultate im Allgemeinen bestätigt fand, die bei den jetzt durchgeführten Versuchen erhaltenen Zahlen unter einander doch nicht jene Übereinstimmung zeigen, welche ich erwarten musste.

Die Differenzen beziehen sich indessen, wie ich hervorheben muss, nicht allein auf verschiedene Arbutinfractionen, sondern mehrfach auf Versuche, welche mit Substanzmengen derselben Fraction ausgeführt wurden. So habe ich, um ein Beispiel anzuführen, bei zwei Spaltungsversuchen derselben zweiten Fraction das eine Mal 41.7%, das zweite Mal hingegen nur 31.1% Gesamtätherauszug erhalten, ohne dass es mir im zweiten Falle gelungen wäre, mit Sicherheit nachzuweisen, dass die Zersetzung eine unvollständige war. Ähnliche Verschiedenheiten habe ich in Bezug auf das Verhältniss zwischen dem Benzolauszug und dem Hydrochinon beobachtet. Es liegen im letzteren Falle mehrere Möglichkeiten vor, die ich heute nicht näher berühren will, die ich indessen schon jetzt zum Gegenstande eingehender Studien gemacht habe.

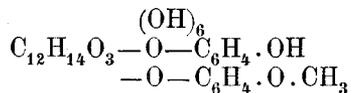
Bei allen Spaltungsversuchen konnte ich indessen so viel constatiren, dass das Methylhydrochinon nach seiner Menge immer einen sehr wesentlichen Antheil des Ätherauszuges bildet.

In keinem Falle habe ich beim Behandeln mit Benzol diesen Körper spurenweise erhalten, wie das Schiff einmal beobachtet hat und es scheint mir deshalb unthunlich, trotz der bisher bei der Spaltung nicht erzielten übereinstimmenden

Resultate, in dem untersuchten Präparate ein wechselndes Gemenge zweier chemischer Individuen zu vermuthen. Ich zweifle nicht daran, dass es mir gelingen wird, auch durch das Studium der Spaltungsvorgänge die Unhaltbarkeit dieser Anschauung darzuthun, und dann werde ich auch in der Lage sein, die Umstände zu beleuchten, welche es ermöglichten, dass bei den diesbezüglichen Versuchen von Hl. und Hb. besser übereinstimmende Resultate erzielt werden konnten, Umstände und Details, auf die ich mich heute, nach acht Jahren, trotz mancher darauf bezüglicher Notizen nicht mehr mit Sicherheit zu erinnern vermag.

Die experimentellen Untersuchungen und die Überlegungen, welche ich im Vorstehenden niedergelegt habe, erscheinen mir zwar in mehrfacher Richtung der Ergänzung bedürftig. Jedoch werden sie genügen, um die Berechtigung der Auffassung von Hlasiwetz und Habermann über die Zusammensetzung des Arbutins, welcher sie in der Formel  $C_{25}H_{34}O_{14}$  Ausdruck gegeben haben, darzuthun und die Einwendungen zu beheben, welche gegen diese Formel gemacht wurden.

Es erübrigt mir jetzt noch, Einiges über die Vorstellungen mitzuthellen, welche ich mir in Bezug auf die Constitution des Arbutins gebildet habe. Und in dieser Richtung neige ich, wie schon aus früher gegebenen Andeutungen hervorgeht, der Ansicht zu, dass das Arbutin nicht unmittelbar zur Glucose in Beziehung steht, also nicht als eine esterartige Verbindung der Glucose oder einer mit dieser isomeren Zuckerart aufgefasst werden darf, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach sich von dem Rohrzucker oder einer isomeren Zuckerart, wie Maltose etc. ableitet. Ohne mich nun in Erörterungen über die Constitution der Zuckerarten einzulassen, will ich dieser Auffassung durch die Formel



Ausdruck geben und darauf hinweisen, dass diese Formel zwar das Zerfallen des Arbutins beim Erhitzen oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie, wenn man dem Rest  $C_{12}H_{14}O_3$

die von Fittig aufgestellte Formel des Rohrzuckers zu Grunde legt, auch die nicht reducirende Wirkung des Arbutins auf alkalische Kupferoxydlösung in genügender Weise berücksichtigt, aber mit dem Acetylarbutin Schiff's  $C_{12}H_{11}(C_2H_3O)_3O_7$  nicht in Einklang zu bringen ist. Während nach den Beobachtungen Schiff's in das Arbutin  $C_{12}H_{14}O_7$ ,  $5C_2H_3O$  und in das Methylarbutin unfraglich  $4C_2H_3O$  eintreten können und demgemäss in ein Arbutin, welches gewissermassen durch Addition nach der Gleichung  $C_{12}H_{16}O_7 + C_{13}H_{18}O_7 = C_{25}H_{34}O_{14}$  entstanden ist,  $9C_2H_3O$  aufgenommen werden sollten, gestattet die obige Arbutin-formel die Einführung von nur sieben Molekülen Acetyl. Ich behalte mir vor, mein Arbutin auch in dieser Richtung zu prüfen.

Brünn, Laboratorium der allgemeinen Chemie.

---