

13614^a

Untersuchungen

über das

**Gummi des Ammoniak-, Galbanum-
und Myrrhenharzes.**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Magisters der Pharmacie

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Max Frischmuth.

Ordentliche Opponenten:

Mag. N. Kromer. — Doc. Mag. R. Greve. — Prof. Dr. G. Dragendorff.

Dorpat.

Druck von C. Mattiesen.

1892.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.

Referent: Professor Dr. G. Dragendorff.

Dorpat, den 5. Mai 1892.

Nr. 332.

Decan: Dragendorff.

Meinen Schwestern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

D112042

Vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag des Herrn Professor Dr. G. Dragendorff im Pharmaceutischen Institut der Kaiserlichen Universität zu Dorpat ausgeführt.

Für das freundliche Entgegenkommen und die gütige Unterstützung bei Abfassung dieser Arbeit fühle ich mich Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff zu besonderem Danke verpflichtet, und sei es mir erlaubt, an dieser Stelle, meinem hochverehrten Lehrer meine aufrichtige Verehrung auszudrücken.

Zugleich sage ich allen meinen verehrten akademischen Lehrern für die vielfache wissenschaftliche Ausbildung und Anregung meinen herzlichsten Dank.

Zu den wichtigsten Stoffen, welche die Natur den Menschen bietet, gehören unstreitig die Kohlenhydrate. Diese sind infolgedessen seit mehr als einem Jahrhundert und bis in die neueste Zeit, in welcher sie im höchsten Maasse das Interesse des Chemikers auf sich gelenkt haben, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden.

Ihre Litteratur ist demnach zu einer sehr umfangreichen herangewachsen und zwar sind besonders die leicht in reinem Zustande gewinnbaren und zum Theil krystallisirenden Kohlenhydrate, speciell die Zuckerarten, eingehend untersucht.

Weniger zureichend dagegen ist trotz der vielen angestellten Prüfungen die Kenntniss der nicht oder sehr schwer krystallisirenden Kohlenhydrate z. B. des Gummis, Pflanzenschleims etc., was sehr erklärlich ist, da deren Isolirung und Befreiung von verwandten Körpern sehr schwierig, ja bisweilen unmöglich ist.

Da die chemische Kenntniss der in den Gummiharzen enthaltenen Gummi zur Zeit noch eine sehr mangelhafte ist und da in Folge der verbesserten Methoden der Neuzeit, namentlich der Reactionsmethoden, eine Untersuchung derselben aussichtsreich erschien, war es mir sehr willkommen, als Herr Prof. Dr. G. Dragendorff, den ich um ein Thema zu meiner Dissertation bat, mir die Untersuchung des Gummis einiger Gummiharze vorschlug. Die Auswahl fiel auf drei der gebräuchlichsten Gummi-

harze: das Ammoniak-, Galbanum- und Myrrhenharz, und war bei letzterem ausser dem Gummi noch das Auftreten eines stickstoffhaltigen Körpers zu erwarten.

Schon bei der Darstellung der Gummi stiess ich auf Schwierigkeiten, denn trotz mehrmalig vorgenommener Reinigung gelang es mir nicht, dasselbe vollständig asche-frei zu gewinnen.

Weiter war die Trennung der bei der Hydrolyse auftretenden Zucker vom unzersetzbleibenden Gummi, sowie der Zucker von einander, mit grossen Schwierigkeiten und bedeutendem Zeitaufwand verknüpft.

Ueber das Gummi des Ammoniakharzes.

I. Theil.

Geschichtliches.

Die Literatur des Ammoniakharzes, des erhärteten Milchsaftes der in Persien einheimischen Umbellifere Dorema oder Peucedanum Ammoniacum, ist zur Zeit noch recht unbedeutend.

Die ersten chemischen Untersuchungen, welche namentlich mit persischem Ammoniak ausgeführt wurden und mehr die procentische Zusammensetzung des Gummiharzes betrafen, sind von Cartheuser, Neumann und Löseke¹⁾, später von Braconnot²⁾, Buchholz³⁾, Calmeyer⁴⁾ und Hagen⁵⁾ ausgeführt.

Sämmtliche Autoren bezeichneten das Gummi als dem Gummi arabicum ähnlich.

Die Zusammensetzung des africanischen Ammoniaks hat Moss⁶⁾ studirt, welcher das Gummi dem persischen ähnlich fand.

1875 wurde die Kenntniss desselben durch die Arbeiten Hirschsohn's⁷⁾ erweitert.

Derselbe hat zahlreiche Sorten des im Handel vorkommenden Ammoniaks auf ihren Gummigehalt geprüft: dieser betrug im persischen 14,5—22% und im africanischen gegen 10%.

Er hielt das aus wässriger Lösung durch Alcohol gefällte Gummi für ein Gemenge von Gummi und Dextrin.

1) Mater. med. 1790. S. 450.

2) Annal. de Chemie Tom. LXVIII. S. 68.

3) Taschenbuch 1809. S. 170.

4) Tromsdorf Journal. Bd. XVII. 2. 82.

5) Berlinisch. Jahrb. 1815. S. 45.

6) Pharm. Journal. March. 1873.

7) Jahresber. für Fortsch. d. Chemie 1875. S. 839.; Archiv d. Pharm. 3 R. Bd. 9. S. 187.

Ferner machte er die Beobachtung, dass das Gummi inactiv ist, und auch inactiven Zucker als Zersetzungsproduct liefert.

Den Zucker krystallisirt zu erhalten, ist ihm nicht gelungen.

Gewinnung und Reinigung des Gummis.

Da nur das persische Ammoniak zu arzeneilichen Zwecken Verwendung findet, so wurde auch nur dieses in's Bereich der Untersuchung gezogen.

Das Material wurde unter der Bezeichnung „Ammoniacum persicum“ aus einer Apotheke Dorpats bezogen. Dasselbe bestand aus einzelnen, blassgelben, meist runden, hirsekorngrossen Körnern von weisslichem Bruche, eigenartigem Geruch und bitterem, scharf aromatischem Geschmack.

Das Harz wurde in der Kälte grob gepulvert, mit Glaspulver gemischt und mit der dreifachen Menge 90° Alcohol unter öfterem Umschwenken 5 Tage hindurch digerirt. Darauf wurde filtrirt und der Rückstand, der noch harzhaltig war, mit dem doppelten Volum 90° Alcohol einer nochmalig dreitägigen Digestion unterworfen. Nachdem nun die alcoholische Harzlösung abfiltrirt war, wurde der Rückstand von den letzten Resten Harz durch Auswaschen mit Alcohol befreit und in Wasser gelöst. Die Lösung bildete eine schleimige, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche zur Abscheidung allenfalls vorhandener Eiweisssubstanzen auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt und darauf heiss filtrirt wurde. Das Filtrat wurde, um ein aschearmes resp. aschefreies Gummi zu gewinnen, mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt und mit dem doppelten Volum 96° Alcohol gemischt. Mit einer Probe der abgestandenen, vollkommen klaren, alcoholischen Flüssigkeit konnte auf weiterem Zusatz von Alcohol keine Fällung erzielt werden.

Da das Gummi noch aschehaltig war, so wurde es, um den Aschengehalt zu vermindern, einer weiteren Reinigung unterworfen.

Weil das Gummi in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich war, leichter aber in alkalihaltigem, so wurde eine zur Lösung gerade nur hinreichende Menge von Natronlauge hinzugefügt, die Solution mit Salzsäure angesäuert und mit dem doppelten Volum 96° Alcohol versetzt.

Letztere Operation des Lösens und Ausfällens wurde wiederholt, doch liess sich das Gummi nicht aschefrei gewinnen.

Um es durch Dialyse ascheärmer resp. aschefrei zu gewinnen, wurden dialytische Versuche angestellt, dabei konnte der Aschengehalt um nahe zu 1% vermindert werden. Da aber die durch Zusatz von Natronlauge erhaltene Gummilösung sowohl durch thierische Membran, als auch durch Pergamentpapier zum grossen Theil diffundirte, wodurch Verluste an Substanz erwachsen; und da die im Dialysator verbleibende, ascheärmere Gummilösung stark sauer wurde, wobei vom Eindampfen der verdünnten Lösung abgesehen werden musste, und die Fällung einen grösseren Aufwand von Alcohol erfordert hätte: so wurde, da das Gummi doch auf diesem Wege nicht absolut aschefrei gewonnen werden konnte, auch von dieser Art Reinigung abgesehen.

Deshalb wurde es anfangs mit salzsäurehaltigem, später mit 96° Alcohol so lange behandelt, bis es pulverig geworden war, der Alcohol durch Aether verdrängt und das Gummi über Schwefelsäure zum Trocknen gestellt.

Nach Verlauf einiger Wochen war es völlig lufttrocken.

Die Ausbeute betrug gegen 11% des in Arbeit genommenen Gummiharzes.

Eigenschaften des Gummis.

Das Gummi bildet ein vollkommen weisses, schweres, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver. Es ist stickstofffrei. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, leichter in alcalihaltigem, es bedarf zu seiner vollständigen Lösung 4% Natronhydratzusatz. Bei 100° getrocknet, zeigt es einen Wasserverlust von 7,36%.

Bei der Veraschung hinterlässt es einen Rückstand von 2,51%. Dieser besteht aus kohlen saurem Kalk, wenig Magnesia, Kali, Eisenoxyd, Kieselsäure, Spuren von Phosphorsäure und Chlor. Der Kalkgehalt wurde quantitativ bestimmt: er betrug 0,48% des Gummis oder 19,12% der Asche.

Hirschsohn¹⁾ arbeitete mit Gummis, welche aus wässriger, salzsäurefreier Lösung durch Fällen mit Alcohol gewonnen waren; dieselben enthielten 5,82—6,33% Asche.

1) l. c.

Mit einer 2% neutralisirten Gummilösung wurden folgende Reactionen angestellt:

Neutrales essigsäures Blei — geringe Trübung beim Stehen, Basisch essigsäures Blei — starke Fällung, Salzsäure + Alcohol — ebenfalls Fällung, Eisenchlorid — wenig verdickend, Natron-Wasserglas — verdickend, aber klar lassend, Oxalsäures Ammon — geringe Trübung, Fehling'sche Lösung, kalt — wenig verdickend, keine Reduction, Fehling'sche Lösung, erhitzt — schwache Reduction, Jodjodkalium — keine Veränderung, Boraxlösung — wenig verdickend, Wolframsäures Natron — ohne Einwirkung.

Kohlen-Wasserstoffbestimmungen des Gummis.

Die Kohlen-Wasserstoffbestimmungen des Gummis wurden mit vorgelegtem Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Da das Gummi beim Verbrennen 2,51% Asche hinterlässt und diese bei der Analyse geringe Mengen Kohlensäure zurückhält, so wurde der Kohlensäuregehalt der Asche bestimmt: er betrug 0,46% des Gummis oder 18,33% der Asche.

Daher wurde das Gummi stets auf den Durchschnittswerth 2,05%, dem Procentsatz der kohlenstofffreien Asche, berechnet und zu der bei der Verbrennung erhaltenen Kohlensäure noch 0,46% des angewandten Gummis an in der Asche zurückgehaltener Kohlensäure hinzuaddirt.

Der Aschengehalt des im Tiegel verbrannten Gummis war dem nach der Analyse verbliebenen Rückstande im Platinschiffchen den Procenten nach gleich.

Der Wasserverlust betrug bei 100° 7,36%.

- I. 0,3255 g asche- und wasserfreie Substanz ergaben 0,5335 g CO² und 0,188 g H²O;
 II. 0,262 g asche- und wasserfreie Substanz ergaben 0,427 g CO² und 0,1505 g H²O;
 III. 0,312 g asche- und wasserfreie Substanz ergaben 0,513 g CO² und 0,1805 g HO².

Berechnet für:		Gefunden:		
C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	1 n. C ⁵ H ¹⁰ O ⁵ 2 n. C ⁶ H ¹² O ⁶ - 3 H ² O C ¹⁷ H ²⁸ O ¹⁴	I.	II.	III.
C = 44,44%	44,74%	44,70%	44,45%	44,84%
H = 6,17%	6,14%	6,42%	6,38%	6,43%

Der von mir gefundene Kohlenstoffgehalt ist für die Formel C⁶H¹⁰O⁵ etwas zu hoch; dieser Umstand könnte zur Annahme veranlassen, das Gummi aus C⁶H¹⁰O⁵ und C⁵H⁸O⁴ (C¹⁷H²⁸O¹⁴) zusammengesetzt zu betrachten.

Polarisation des Gummis.

I. 1,0 g des über Schwefelsäure getrockneten Gummis, gleich 0,9769 g aschefreie Substanz, wurde unter Zusatz von wenig Natron in Wasser zu 25 cc gelöst. Mit dieser Lösung wurde das 200 mm. Rohr des Jellet-Cornu'schen Halbschattenapparats gefüllt und die Ablesungen, deren stets 10 gemacht wurden, bei homogenem Natronlicht unter Ausschluss aller anderen Beleuchtungsquellen ausgeführt. Die Temperatur schwankte zwischen 15 bis 16° C. Mit Rücksicht auf Mehr- oder Wenigerdrehung wurden die Ablesungen in gewissen Zeiträumen 1/2, 1, 2, 4, 6 und 24 Stunden nach der Lösung vorgenommen. Da die Werthe stets dieselben blieben, so war eine Mehr- oder Wenigerdrehung des Gummis ausgeschlossen.

Die Ablenkung betrug 2,55° nach links, daraus berechnet sich unter Anwendung untenstehender Formel¹⁾.

$$(\alpha) D \text{ zu } \frac{2,55,25}{2,0,9769} = -32,63^\circ.$$

II. 1,025 g des über Schwefelsäure getrockneten Gummis, gleich 0,9993 g aschefreie Substanz, wurden gleichfalls mit Hülfe von Natron in Wasser zu 25 cc. gelöst und polarisirt. Die Ablenkung betrug 2,64° nach links, daraus berechnet sich

$$(\alpha) D \text{ zu } \frac{2,64,25}{2,0,9993} = -33,02^\circ.$$

Im Mittel beträgt die spec. Drehung des Gummis — 32,825°.

In neutraler, wie in saurer Lösung blieb die spec. Drehung des Gummi dieselbe.

1) Ostwald, Grundriss der Allgemeinen Chemie, 1889, pag. 104.

$$(\alpha) D = \frac{\alpha \cdot v}{l \cdot p}$$

Wobei p = Gramme des Stoffes zu v Cubiccentimetern gelöst, α = die Ablenkung der Ebene des polarisirten Lichtes und l die Länge des Rohres in Decimetern bezeichnet.

Lävulinsäurebildung,

Reaction aller wahren Kohlenhydrate.

Nach Wehmer und Tollens¹⁾ Untersuchungen zerfallen sämtliche wahren Kohlenhydrate, ebenso die Glycoside Salicin und Amygdalin beim Erhitzen mit 20% Salzsäure in Lävulinsäure, Huminsubstanz und Ameisensäure.

Arabinose dagegen hat in den Versuchen von Stone und Tollens²⁾, Xylose in denen von Wheeler und Tollens³⁾, keine nachweisbare Menge von Lävulinsäure gegeben.

Bei der Prüfung des Gummi auf Lävulinsäurebildung wurde ganz nach der Methode von Wehmer & Tollens verfahren.

5,0 g Gummi wurden mit 12,5 cc. Salzsäure vom spec. Gew. 1,09 oder einer 20% Säure im Kolben mit Steigrohr über einer kleinen Gasflamme 20 Stunden in gelindem Kochen erhalten.

Die Huminsubstanz wurde durch Filtration getrennt und betrug bei 100° getrocknet 28% des in Arbeit genommenen Gummis. Das Filtrat wurde, nachdem es auf ein geringes Volum abgedampft war, filtrirt und 10 Mal mit der doppelten Menge Aether ausgeschüttelt. Obgleich Wehmer & Tollens ein viermaliges Ausschütteln mit Aether vorschreiben, so konnte doch selbst aus der zehnten Ausschüttelung ein Rückstand erhalten werden. Von den Aetherauszügen wurde der Aether abdestillirt und der Destillationsrückstand zur Entfernung der freien Säure in einem Schälchen auf dem Trockenschrank erwärmt: nach einigen Stunden konnte kein saurer Geruch mehr wahrgenommen werden. Darauf wurde der hellbraune Rückstand auf sein Verhalten gegen Fehling'sche Lösung und auf Jodoformbildung geprüft: beide Versuche fielen positiv aus und konnte bei letzterem nicht nur ein deutlicher Jodoformgeruch erkannt, sondern auch eine Abscheidung von Krystallen desselben erhalten werden. Zur Reinigung wurde der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, weiter eingedampft und mit überschüssigem Zinkoxyd digerirt. Nachdem die Flüssigkeit filtrirt war, wurde sie mit Thierkohle entfärbt, weiter

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 243. S. 334.

2) dieselben Annal. 249. S. 227.

3) dieselben Annal. 254. S. 312.

eingedampft und zur Abscheidung eines event. Zinksalzes bei Seite gestellt. Nach einigen Tagen hatten sich Krystalle eines solchen abgeschieden, diese wurden von der Flüssigkeit getrennt und aus ihnen nach Zusatz von Silbernitratlösung ein Silbersalz gewonnen. Dieses Silbersalz war von undeutlicher Krystallisation; die charakteristischen Sechsecke des Silberlävulats konnten nicht beobachtet werden.

Bei der Silberbestimmung ergaben 0,2405 g dieses, über Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes 0,117 g oder 48,65% Silber (theoretisch 48,43% Silber). Ausbeute an Silbersalz: 7,5% des angewandten Gummis.

Da sich Lävulinsäure gebildet hatte, so ergibt sich, dass dieses Gummi ein wahres Kohlenhydrat ist oder wenigstens wahre Kohlenhydratgruppen enthält.

Schleimsäurebildung,

Reaction und quantitative Bestimmung der Galactose.

Von den Reactionen, welche zur Unterscheidung der Glycosen bekannt sind, ist eine schon seit längerer Zeit im Gebrauch, ich meine die Beobachtung, ob bei der Oxydation einzelner mit Salpetersäure Schleimsäure entsteht. Diese Schleimsäurebildung ist zunächst als Kriterium der Galactose und Galactosengruppe zu betrachten. Die Vorzüglichkeit dieser Reaction liegt eben darin, dass man nicht genöthigt ist, die Glycose herzustellen, sondern dass man die complicirtesten Kohlenhydrate, in denen man den Galactosencomplex vermuthet, direct auf Schleimsäurebildung prüfen kann.

Um diese Kenntniss haben sich namentlich Kent und Tollens¹⁾, Rieschbieth und Tollens²⁾ auch Kiliiani³⁾ verdient gemacht.

Zur Prüfung des Gummis wurde das zuerst von Kent und Tollens¹⁾, später von Rieschbieth und Tollens verbesserte und zur Gewinnung von Schleimsäure am günstigsten befundene Verfahren angewandt.

Je c. 2,5 g des über Schwefelsäure getrockneten Gummis wurden in einem Becherglase mit 30 cc. Salpetersäure vom sp. Gew. 1,15 auf dem Wasserbade bis zur

1) Annal. d. Chem. und Pharm. 227. S. 222.

2) Dieselben Annal. 232. S. 172.

3) Berichte d. d. ch. Ges. 15. S. 36.

Syrupdicke abgedampft, der Rückstand einige Stunden der Ruhe überlassen, mit 10 cc. Wasser angerührt und das Gemisch zur Abscheidung bei Seite gestellt. Nach zwei Tagen wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit 25 cc. Wasser ausgewaschen und mit warmem Ammoniak digerirt. Nur ein geringer Theil des Niederschlages, welcher aus oxalsaurem Kalk bestand, blieb ungelöst; während ein grösserer Theil in Lösung ging. Letztere wurde auf ein kleines Volum abgedampft, mit verdünnter Salpetersäure versetzt und auf einige Tage bei Seite gestellt. Der krystallinische Niederschlag wurde auf einem bei 100° getrockneten Filter abfiltrirt, mit 25 cc. Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

I. 2,528 g Gummi, gleich 2,2785 g asche- und wasserfreie Substanz, ergaben bei der Oxydation mit Salpetersäure 0,7155 g. oder 31,4% Rückstand.

II. 2,65 g Gummi, gleich 2,3884 g asche- und wasserfreie Substanz, ergaben bei der Oxydation mit Salpetersäure 0,746 g oder 31,23% Rückstand.

Der krystallinische Rückstand wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und bei 100° getrocknet.

Er bildete ein schneeweisses, microcrystallinisches Pulver, welches bei langsamem Erhitzen unter Zersetzung bei 213° C. (uncorr.) schmolz.

Bei der Kohlen-Wasserstoffbestimmung ergaben 0,324 g Substanz 0,399 g CO² und 0,1445 g H²O.

Berechnet: für	Gefunden:
C ⁶ H ¹⁰ O ⁸	
C = 34,285%	33,585%
H = 4,76%	4,955%
O = 60,95%	—

Durch die Analyse, den Schmelzpunkt und die Krystallform des bei der Oxydation des Gummis mit Salpetersäure erhaltenen Rückstandes ist somit die Schleimsäurebildung des Gummis erwiesen.

Da reine Galactose nach zahlreichen Bestimmungen rund 75% Schleimsäure geliefert hat¹⁾, so hat man bei der Berechnung von Schleimsäure auf Galactose diesen Procentsatz angenommen.

1) s. a. Hädicke, Bauer und Tollens, Annal. d. Ch. und Pharm. 238. S. 302; Rieschbieth und Tollens, Annal. d. Ch. u. Pharm. 232. S. 186.

Demnach giebt das Gummi bei der Oxydation mit Salpetersäure im Mittel 31,315% Schleimsäure, das entspricht 41,75% Galactose.

Somit ist zu erwarten, dass eine der bei der Hydrolyse auftretenden Zuckerarten „Galactose“ sein wird.

Furfurolbildung,

Reaction und quantitative Bestimmung der Pentosen.

Vor einigen Jahren gelang es Stone und Tollens¹⁾ für eine damals zur Gruppe der Kohlenhydrate gerechnete Zuckerart, die Arabinose, eine Reaction zu entdecken. Dieselbe beruht auf der reichlichen Furfurolbildung, welche die Arabinose bei der Destillation mit verdünnten Säuren liefert. Ausser der Arabinose kommt dieses Verhalten noch der Xylose, einer von Koch²⁾ entdeckten und von Wheeler und Tollens³⁾ auf event. Furfurolbildung geprüften Pentose, zu.

Diese Beobachtung der reichlichen Furfurolbildung ist in sofern erweitert worden, dass man die auftretende Furfurolmenge quantitativ bestimmte und daraus die Pentosenmenge berechnete. Das Furfurol fällten Stone und Tollens⁴⁾ anfangs als Furfuramid und brachten es als solches zur Wägung, da sich dieses aber in Wasser theilweise löslich erwies, so fand diese Methode, nach Verbesserung derselben durch Stone⁵⁾, später durch Günther, Chalmot und Tollens⁶⁾, wenig Anklang.

Nachdem beobachtet worden war, dass das mir vorliegende Gummi bei der Destillation mit Salzsäure reichliche Mengen an Furfurol liefert, wurde auch von mir eine quantitative Bestimmung desselben versucht.

Die Bestimmungen wurden nach der von Stone⁵⁾ verbesserten, maassanalytischen Methode ausgeführt und es wurden, als darauf die Versuche von Günther, Chalmot und Tollens⁶⁾ veröffentlicht wurden, nach diesen einige Correcturen bei der Umrechnung auf Pentose vorgenommen.

Gegen 4,0 g der Substanz wurden mit 100 cc. Salzsäure vom spec. Gew. 1,06 in einer Glasretorte mit auf-

1) Annal. d. Ch. und Pharm. 257, S. 149.

2) Pharm. Zeit. f. Russland; 25 Bd., S. 619, 635, 651, 667, 683, 699, 730, 747, 763; auch Berichte d. d. ch. Ges. 20 Bd. Ref. S. 145.

3) Annal. d. Ch. und Pharm. 254, S. 304.

4) l. c.

5) Ber. d. d. ch. Ges. 24, S. 3019.

6) Ber. d. d. ch. Ges. 24, S. 3575 und 3579.

gesetztem Hahntrichter und Liebigschem Kühler auf einem Drahtnetze über einer kleinen Gasflamme zum ruhigen Kochen erhitzt, so dass in 15 Minuten nicht mehr als 10 cc. überdestillirten. Das Destillat wurde in einem graduirten Cylinder aufgefangen und in regelmässigen Zeiträumen in dem Maasse, als das Quantum des Destillates wuchs, dieselben Quantitäten Salzsäure vom spec. Gew. 1,06 durch den Trichter in die Retorte zugegossen.

Die Destillation, welche gegen 6 Stunden andauerte, wurde so lange fortgesetzt, bis ein eben abfliessender Tropfen, auf ein mit Anilinacetat befeuchtetes Papier gebracht, keine Rothfärbung mehr hervorrief. Das Destillat wurde mit Soda neutralisirt, mit Essigsäure schwach angesäuert, filtrirt und auf ein bekanntes Volum gebracht.

Je 10. cc dieser Flüssigkeit wurden zur Titration gegen eine auf reines Furfurol eingestellte Lösung von Phenylhydrazin benutzt. Die Art des Titirens wurde in derselben Weise ausgeführt, wie solche bei der quantitativen Zuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung auf maassanalytischem Wege angewandt wird, nur dass hier statt der Zuckerlösung die Furfurollösung, statt der Fehlingschen Lösung die Phenylhydrazinlösung und statt Ferrocyankalium oder Schwefelwasserstoffwasser als Indicator Fehlingsche Lösung benutzt wurde.

I. 4,0 g Gummi, gleich 3,6052 g asche- und wasserfreie Substanz, wurden mit Salzsäure destillirt etc. Das Destillat wurde auf 250 cc. gebracht.

10 cc. Hydrazinlösung entsprachen 0,0096 g Furfurol.

10 cc. des Destillates erforderten 14,0 cc. Hydrazinlösung, gleich 0,01344 g Furfurol.

$10:250 = 0,01344:x; x = 0,3360$ g Furfurol.

$3,6052:0,336 = 100:x; x = 9,319\%$ Furfurol.

Die erhaltene Furfurolmenge wird nach Günther und Tollens¹⁾ auf Arabinose, Xylose oder, falls beide vorhanden sind, oder es nicht bekannt ist, welche der beiden in der untersuchenden Substanz sich befindet, auf Pentaglycose umgerechnet, indem man mit Factoren multiplicirt, welche durch Bestimmungen der Furfurolausbeute aus Arabinose und Xylose experimentell gefunden sind.

Nach den Angaben genannter Autoren liefern Vegetabilien, welche bei der Destillation annähernd 10% an Furfurol ergaben, von 100% ihrer Pentose 55,3% (intermediärer Factor für Arabinose und Xylose) an Furfurol.

1) Ber. d. d. ch. Ges. 24. S. 3579.

Ist die betreffende Pentose Arabinose, so erhält man aus 100% derselben 56,3% an Furfurol.

Da nun in einem weiteren Abschnitt dieser Untersuchungen die Gegenwart der Arabinose nachgewiesen wird, so sei es mir gestattet, hier gleich auf sie zu berechnen.

$56,3:9,319 = 100:x; x = 16,55\%$ Arabinose.

II. 4,0 g Gummi, gleich 3,6052 g asche- und wasserfreie Substanz, wurden mit Salzsäure destillirt etc. Das Destillat wurde auf 250 cc. gebracht.

10 cc Hydrazinlösung entsprachen 0,0096 g Furfurol. 10 cc. des Destillates erforderten 14,1 cc. der Hydrazinlösung, also 0,013536 g Furfurol.

$10:250 = 0,013536:x; x = 0,3384$ g Furfurol.

$3,6052:0,3384 = 100:x; x = 9,386\%$ Furfurol.

$56,3:9,386 = 100:x; x = 16,67\%$ Arabinose.

Das Gummi giebt somit bei der Destillation mit Salzsäure im Mittel 9,35% Furfurol resp. 16,61% Arabinose.

Behandlung des Gummis mit verdünnter Schwefelsäure.

Schon bei qualitativen Versuchen wurde beobachtet, dass durch Kochen des Gummis mit verdünnten Säuren Zucker gebildet wird, welcher Fehlingsche Lösung reducirt.

Um näheren Aufschluss über die Bildung des aus dem Gummi sich abspaltenden Zuckers zu gewinnen und daraus etwaigen Rückschluss auf die Constitution des Gummis zu ziehen, wurde eine Reihe von Kochungen verschiedener Zeitdauer angestellt, indem genau die Art des Arbeitens, wie Kirchner & Tollens¹⁾ sie mit Quitten-, Floh- und Leinsamenschleim, Gans & Tollens²⁾ mit Quitten- und Salepschleim ausgeführt haben, befolgt wurde.

Je c. 1,0 g Gummi, mit 2,51% Asche und 7,36% Feuchtigkeit, wurde mit dem 150-fachen Gewichte $1\frac{1}{4}\%$ Schwefelsäure im Kolben mit Steigrohr und Thermometer auf dem Kochsalzbade, so dass im Innern des Kolbens stets 100° angezeigt wurden, eine gewisse Zeit ($\frac{1}{2}$, 1, 2, 3, 4, 5 und 7 Stunden) erhitzt. Hierauf wurden die Flüssigkeiten auf bei 100° getrocknete Filter abfiltrirt, die Filtrerrückstände nach dem Auswaschen mit Wasser,

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 175, S. 205.

2) dieselben Annal. 249, S. 253.

Alcohol und Aether bei 100° getrocknet und gewogen. Die Filtrate wurden in zwei Theile (I und II) getheilt.

Theil I wurde mit Natronlauge neutralisirt, auf ein bekanntes Volum gebracht und der Zucker mit Fehling'scher Lösung maassanalytisch bestimmt. Der Berechnung auf Zucker wurde der Wirkungswerth des Traubenzuckers gegen Fehling'sche Lösung zu Grunde gelegt.

Verdoppelung des Resultates ergab den Zucker.

Theil II wurde von der Schwefelsäure durch Fällen mit Bariumcarbonat befreit, das Filtrat abgedampft, bei 100° getrocknet und gewogen. Dieses so erhaltene mit 2 multiplicirte Gewicht ergab die Summe von Zucker und Gummi resp. wasserlöslichen Bestandtheilen.

Aus der Differenz von Theil I und dem Gewichte von Theil II berechnet sich das Gewicht des Gummi resp. der wasserlöslichen Bestandtheile.

Zeitdauer.	Substanz.	Asche- u. wasserfreie Substanz.	Unlöslicher Rückstand.	Löslicher Rückst. (Gummi).	Zucker.	Löslich. Rückstand (Gummi) in pCt.	Zucker in pCt.
1/2 St.	1,0065 g	0,9072 g	0,004 g = 0,44 %	0,6704 g	0,2526 g	73,90 %	27,84 %
1 „	1,016 g	0,9157 g	0,003 g = 0,33 %	0,6103 g	0,3077 g	66,65 %	33,60 %
2 „	0,994 g	0,8959 g	0,008 g = 0,89 %	0,5905 g	0,3509 g	65,91 %	39,17 %
3 „	1,009 g	0,9094 g	0,0025 g = 0,27 %	0,4752 g	0,5128 g	52,25 %	56,39 %
4 „	1,0145 g	0,9144 g	0,0015 g = 0,16 %	0,2298 g	0,7142 g	25,13 %	78,10 %
5 „	1,010 g	0,9103 g	0,0215 g = 2,36 %	0,3553 g	0,5263 g	39,03 %	57,82 %
7 „	0,996 g	0,8977 g	0,02275 g = 2,53 %	0,4077 g	0,4658 g	45,42 %	51,89 %

Obgleich obige Zahlen, welche aus dieser Reihe von Bestimmungen für unlöslichen Rückstand, Zucker und Gummi resp. wasserlöslichen Rückstand erhalten wurden, keine absolut richtigen Werthe repräsentiren, lassen sich doch nach den Resultaten einige Gesichtspuncte aufstellen:

1. Hinterbleiben nach den Kochungen des Gummi mit 1 1/4 % Schwefelsäure keine wesentlichen Rückstände, die für Cellulose gehalten werden können¹⁾.

1) Von Kirchner, Gans u. Tollens (l. c.) sind im Quitten-, Flohsamen-, Leinsamen- und Salepschleim grössere Mengen an Cellulose (von 10–40%) nachgewiesen worden.

2. Nimmt bei der Verzuckerung in dem Maasse die Menge des Gummi (wasserlöslichen Rückstandes) ab, als die des Zuckers wächst, dies gilt bis zu vierstündiger Hydrolyse; bei fortgesetztem Erhitzen findet durch die zerstörende Wirkung der Schwefelsäure eine allmähliche Verminderung des Zuckergehaltes statt, während die Menge des löslichen Rückstandes (Gummi) durch die auftretenden, löslichen Zersetzungsproducte des Zuckers eine geringe Vermehrung erfährt.

Prüfung auf event. entstehende Zuckersäure.

Vor einigen Jahren haben Gans und Tollens¹⁾ zu den bisher bekannten, chemischen Mitteln, welche zur Unterscheidung der Glycosen dienen, ein neues nachgewiesen, nämlich die Beobachtung, dass nur bei der Oxydation einzelner mit Salpetersäure Zuckersäure entsteht. Diese Zuckersäurebildung zeigt zunächst die Gegenwart der Dextrose resp. der Dextrosengruppe an, da diese Glycose, so weit bisher bekannt ist, die einzige ist, welche sicher Zuckersäure liefert.

Nachdem ich mich mit der Methode durch Arbeiten mit Dextrose vertraut gemacht hatte, wobei es mir gelang, die Zuckersäure als saures zuckersaures Kali, event. als Silbersalz abzuscheiden, stellte ich die Prüfung mit dem Gummi an.

5 g Gummi wurden mit 30 cc. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15 übergossen, in einem Schälchen auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme zum Syrup abgedampft und nach Zusatz von einigen cc. Wasser die überschüssige Salpetersäure durch Abdampfen entfernt. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser angerührt und bei Seite gestellt. Nachdem die Schleimsäure abfiltrirt war, wurde das Filtrat mit kohlen-saurem Kali neutralisirt, bis zum Syrup eingeeengt, mit Essigsäure schwach angesäuert und stehen gelassen.

Eine Abscheidung von saurem zuckersauren Kali konnte nicht erzielt werden.

Somit geht hervor, dass bei der Oxydation des Gummi mit Salpetersäure wohl reichliche Mengen von Schleimsäure, aber keine nachweisbare Menge von Zuckersäure entstehen.

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 249. S. 222.

Gewinnung und Trennung der Zucker.

123 g Gummi, gleich c. 120 g aschefreie Substanz, wurden mit Hilfe von 5,0 g Natronhydrat in Wasser gelöst, mit 36 g concentrirter Schwefelsäure versetzt und mit Wasser zu 1500 cc. verdünnt. Diese c. 2% Schwefelsäure und 8% Gummi enthaltende Lösung wurde im Kolben mit Steigrohr auf dem Kochsalzbade 6 Stunden bei 100° erhitzt. Die heisse Flüssigkeit zeigte einen deutlichen Geruch nach Furfurol, auch konnte dasselbe durch die Rothfärbung eines in den Dampfraum der Kochflüssigkeit hineingehaltenen, mit Anilinacetat getränkten Papierstreifens nachgewiesen werden.

Von dieser 6 Stunden erhitzten Gummilösung wurden mittelst einer Pipette 25. cc. abgehoben, daraus die Schwefelsäure durch Bariumcarbonat entfernt und im Filtrat mit Fehlingscher Lösung auf maassanalytischem Wege der Zucker bestimmt. Bei der Berechnung dieser, wie meinen weiteren Zuckerbestimmungen wurde stets die Reductionsfähigkeit des Traubenzuckers gegen Fehlingsche Lösung zu Grunde gelegt.

0,55 cc. obigen Filtrats, welches auf 25 cc. eingeengt war, erforderten 5 cc. Fehlingscher Lösung oder es betrug der gebildete Zucker 68,18 g oder 56,82 % des angewandten Gummis.

$0,55 : 0,025 = 1500 : x$; $x = 68,18$ g Zucker, gleich 56,82%.

Mit derselben Lösung, dem Reste der 25 cc., wurde das 100. mm Rohr des Jellet-Cornuschen Halbschattenapparats gefüllt und eine Ablenkung von 3,12° nach rechts beobachtet, entsprechend einer spec. Durchschnittsdrehung von

$$\frac{3,12 \cdot 100}{1,8} = + 39,0^\circ.$$

Angenommen, das Gummi wäre inactiv, so würde die spec. Drehung auf die gebildete Zuckermenge bezogen

$$\frac{3,12 \cdot 1500}{1,68,18} = + 68,65^\circ$$

betragen. Da aber das Gummi, wie in einem weiteren Abschnitt nachgewiesen wird, auch nach der Hydrolyse linksdrehend ist und dadurch eine Verminderung der spec. Drehung des Zuckers verursacht wird, so ist derselben nicht der Werth + 68,65°, sondern ein höherer zuzuschreiben.

Da mit dem Gummi schon früher hydrolytische Versuche angestellt waren und die Verzuckerung bis 78,1% gelungen war, so wurde die 6 Stunden erhitzte Gummilösung noch weitere 6 Stunden bei 100° erwärmt.

Dieser Gummilösung wurden gleichfalls 25 cc. entnommen, mit Bariumcarbonat die Schwefelsäure entfernt, das Filtrat wieder auf 25 cc. gebracht und mit Fehlingscher Lösung der Zucker titirt.

0,42 cc. des Filtrats reducirten 5 cc. Fehlingscher Lösung, oder der gebildete Zucker betrug nach 12stündiger Hydrolyse 89,285 g oder 74,4% des angewandten Gummis.

$0,42 : 0,025 = 1500 : x$; $x = 89,285$ g Zucker oder 74,4%.

Hierauf wurde aus der gesammten 12 stündig erhitzten Gummilösung, nachdem dieselbe filtrirt war, die Schwefelsäure durch Bariumcarbonat entfernt. Dabei wurde mehr als die doppelte Menge an berechnetem Bariumcarbonat verbraucht, was zur Annahme berechtigte, dass bei der Hydrolyse neben dem Zucker noch eine Säure abgespalten werde. Die Barytsalze wurden abfiltrirt und auf das in Frage stehende Barytsalz dieser Säure geprüft: eine organische Säure konnte in dem Niederschlage nicht nachgewiesen werden. Dennoch war sie im Filtrat zu suchen und trat auch mit einer herausgenommenen Probe desselben auf Zusatz von Schwefelsäure eine Fällung von schwefelsaurem Baryt ein.

Auch O'Sullivan¹⁾ hat in seinen Untersuchungen über die Gummi der Arabingruppe bei der Hydrolyse des Geddagummis das Auftreten einer Säure beobachtet.

Auf diesen Gegenstand komme ich in einem weiteren Abschnitt zurück.

Nach Entfernung der abgeschiedenen Barytsalze wurde das Filtrat bei höchstens 80° C. bis zum Syrup abgedampft und die Trennung des Zuckers vom Gummi (Barytsalz) vorgenommen, indem der Syrup wiederholt mit 90° Alcohol und Thierkohle behandelt wurde.

Nach mehrmaliger Reinigung wurde ein in warmem 90° Alcohol löslicher, schwach gelb gefärbter Syrup erhalten, der an einem trocknen Ort zur Krystallisation bei Seite gestellt wurde.

Schon nach einigen Tagen begann die Krystallisation des Zuckers und wurde nach Verlauf einiger Wochen, als

1) Chem. Centr. Bl. 1892. S. 137; auch 1884. S. 364.

keine Vermehrung an Krystallen mehr beobachtet werden konnte, derselbe weiterer Bearbeitung unterzogen.

In der Mitte der Schale hatte sich in grösserer Menge eine weisse Masse (Krystallform a), zu Seiten derselben eine geringe Menge blassgelber Warzen (Krystallform b), abgeschieden.

In den zwei verschiedenen Abscheidungsformen (a und b) des Syrups zwei Zucker mutmassend, wurden der darüber befindliche Syrup abgegossen und die letzten Antheile desselben durch Nachspülen mit starkem Alcohol entfernt.

Darauf wurden die feste, reichlicher vorhandene Masse (a) von den Warzen (b), so weit dieses möglich war, getrennt und mit beiden Polarisationsversuche angestellt.

Zu dem Zwecke wurden beide (a und b) bei 65° C. getrocknet, je 0,3 g derselben in Wasser gelöst, die Lösung erhitzt, auf 15 cc. verdünnt, ins 200 mm. Rohr des J. C. H. App. gegossen und die Ablenkung beobachtet. Dieselbe betrug für die feste Masse (a) 2,13 Scalentheile nach rechts, daraus berechnet sich die spec. Drehung zu

$$\frac{2,13 \cdot 15}{2 \cdot 0,3} = +53,25^\circ.$$

Die Ablenkung der Warzen (b) betrug 2,0° nach rechts, die spec. Drehung demnach

$$\frac{2 \cdot 15}{2 \cdot 0,3} = +50,0^\circ.$$

Da beide Zucker trotz verschiedener Abscheidungsform annähernd die gleiche spec. Drehung und zwar diejenige der Dextrose zeigten, diese aber, wie früher nachgewiesen wurde, ausgeschlossen schien, so wurden beide vereinigt.

Weiter wurde dieses Gemisch mit kaltem 96° Alcohol behandelt, wobei ein unlöslicher, weisser Rückstand hinterblieb, der, auf sein Polarisationsverhalten geprüft, annähernd die spec. Drehung der Galactose zeigte.

Der grösste Theil des abgeschiedenen Zuckers war, wie es sich später erwies, thatsächlich Galactose.

Die nähere Prüfung derselben sei der besseren Uebersicht wegen einem besonderen Abschnitt meiner Untersuchungen vorbehalten.

Nachdem der ursprünglich von der ersten Krystallisation (a und b) abgegossene Syrup mit der alcoholischen Zuckerlösung, welche bei der Behandlung der vereinigten

Zucker mit Alcohol erhalten wurde, vereinigt war, wurde der durch Destillation vom Alcohol befreite Syrup einer nochmaligen Reinigung mit Alcohol und Thierkohle unterworfen.

Der so gewonnene, schwach gelb gefärbte Syrup wurde der Krystallisation überlassen.

Doch konnte, selbst nach monatelangem Stehen und obgleich Proben desselben mit Krystallen der Galactose, Arabinose, etc. eingimpft waren, eine weitere Krystallisation des Zuckers nicht erzielt werden.

Erfolgreicher wurde mit der alcoholischen Lösung des Syrups operirt, indem schon in 1—2 Wochen an den Wandungen und am Boden des Gefässes Abscheidungen eines krystallinischen Zuckers statthatten. Als der Zucker nach längerem Stehen an Masse nicht mehr zunahm, wurde er gesammelt und die alcoholische Zuckerlösung zur weiteren Abscheidung bei Seite gestellt.

Dieser Zucker betrug 0,74 g und war, wie in einem eignen Abschnitt nachgewiesen wird, unreine Arabinose.

Da sich aus der alcoholischen Zuckerlösung, welche nach der Trennung der Arabinose hinterblieb, nach einigen Wochen nur sehr wenig Zucker abgeschieden hatte, so wurde von weiteren Krystallisationsversuchen abgesehen und der Syrup in Arbeit genommen.

2,492 g des über Schwefelsäure aufbewahrten Syrups wurden in Wasser zu 25 cc. gelöst. Die filtrirte Lösung wurde ins 220 mm. Rohr des J. C. H. App. gegossen und die Ablenkung beobachtet. Dieselbe betrug 8,88° nach rechts, daraus berechnet sich die spec. Drehung des Syrups zu

$$\frac{8,88 \cdot 25}{2 \cdot 2,492} = +40,49^\circ.$$

10 cc. dieser Zuckerlösung wurden mit Wasser zu 100 cc. verdünnt und mit Fehlingscher Lösung der Zucker titrirt.

3,25 cc. Zuckerlösung reducirten 5 cc. Fehlingscher Lösung, oder obige 2,492 g Syrup enthielten 1,923 g oder 77,17% Zucker.

$3,25 : 250 = 0,025 : x$; $x = 1,923$ g oder 77,17% Zucker.

Auf den Zucker berechnet, beträgt die spec. Drehung desselben

$$\frac{8,88 \cdot 25}{2 \cdot 1,923} = +52,47^\circ.$$

Bei der Feuchtigkeitsbestimmung verlor der Syrup 18,67%.

Er besteht demnach aus: 77,17% Zucker (auf Traubenzucker oder Galactose berechnet), 18,67% Lösungsmittel und 4,16% fremder Substanz.

Merkwürdig niedrig erwies sich somit die Durchschnittsdrehung der Zucker, nur zu +52,47°, zumal doch Arabinose und Galactose stark rechtsdrehende Zucker sind.

Dass die bedeutende Verminderung der Rechtsdrehung durch die nur zu 4,16% enthaltene fremde Substanz hervorgerufen wird, ist unwahrscheinlich; viel berechtigter ist die Annahme, dass neben der Arabinose, welche durch die Pentosenreactionen nachgewiesen werden konnte, noch schwach rechts- resp. linksdrehende Zucker vorliegen.

Schliesslich wurde, ehe auf die Phenylhydrazinverbindung eingegangen wurde, noch ein Versuch angestellt, ob bei der Behandlung des Syrups mit absolutem Alcohol die Zucker sich nicht trennen lassen.

Es wurde wieder vom über Schwefelsäure aufbewahrten Syrup genommen und derselbe mehrmals mit absolutem Alcohol behandelt, wobei der grösste Theil des Syrups in Lösung ging, während ein geringerer Antheil ungelöst blieb.

0,5 g letzteren, in kaltem absoluten Alcohol unlöslichen Theiles, wurden in Wasser zu 20 cc. gelöst, die Lösung in's 100 mm. Rohr des J. C. H. App. filtrirt und polarisirt. Die Ablenkung betrug +0,36, daraus berechnet sich die spec. Drehung des Syrups zu

$$\frac{0,36 \cdot 20}{1 \cdot 0,5} = +14,40^\circ.$$

10 cc. der Lösung, welche zur Polarisation gedient hatten, wurden mit Wasser zu 50 cc. verdünnt und der Zucker mit Fehling'scher Lösung bestimmt.

7,7 cc. der Zuckerlösung reducirten 5 cc. Fehling'scher Lösung, oder obige 0,5 g Syrup enthielten 0,3247 g oder 64,93% Zucker.

7,7 : 0,025 = 100 : x ; x = 0,3247 g oder 64,93% Zucker.

Die spec. Drehung des Zuckers berechnet sich demnach zu

$$\frac{0,36 \cdot 20}{1 \cdot 0,3247} = +22,17^\circ$$

und entspricht annähernd der spec. Drehung der Mannose oder, wenn ein Gemisch vorliegt, der spec. Durchschnittsdrehung rechts- und linksdrehender Zucker.

Da durch das Polarisationsverhalten des Syrups nicht der Nachweis geliefert werden konnte, ob ein einzelner Zucker oder ein Gemenge vorlag, so wurden weitere Versuche mit der Phenylhydrazinverbindung desselben angestellt.

Vorher wurde noch der in absolutem Alcohol unlösliche Theil des Syrups, welcher zu einer speciellen Prüfung seiner Phenylhydrazinverbindung nicht genügt hätte, mit dem in absolutem Alcohol löslichen Theil vereinigt und zum Syrup eingeengt.

2 g dieses Syrups wurden mit 2 g salzsaurem Phenylhydrazin, 3 g essigsäurem Natron und 20 cc. Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Verlauf einer halben Stunde begannen sich ölige, dunkelbraun gefärbte Tröpfchen abzuschneiden, welche nach dem Erkalten eine weiche, dunkelbraune Masse bildeten. Dieselbe wurde getrennt, in heissem starken Alcohol gelöst, mit Wasser ausgefällt und gesammelt.

Das Osazon bildete ein amorphes, dunkelbraunes Pulver, welches nach dem Trocknen bei 100° unter schnellem Erhitzen (8° C. in 1 Min.) bei 169° C. schmolz.

Da das Osazon dem Schmelzpunkt nach nicht einheitlich zu sein schien, so wurde es einer event. Trennung mit Alcohol unterworfen.

Eine Trennung konnte aber nicht erreicht werden.

Prüfung der bei der Hydrolyse des Gummis abgespaltenen und getrennten Galactose.

Durch Umkrystallisiren und Entfärben mit Thierkohle wurde die Galactose aus wässriger Lösung in mehr oder weniger grossen Krystallsäulen und Nadeln gewonnen.

Mit Salpetersäure behandelt lieferte sie Schleimsäure.

Schmelzpunkt.

Der Schmelzpunkt betrug, mit bei 65° getrockneter Galactose ausgeführt, bei mässig schnellem Erhitzen im Luftbade 164,5° C. (uncorr.).

Eine aus Milchzucker gewonnene, recht reine Galactose schmolz unter denselben Bedingungen bei 166° C. (uncorr.).

Von Lippmann und Edmund¹⁾ fanden den Schmelzpunkt einer aus Wasser umkrystallisirten, aus

1) Ber. d. d. ch. Ges. 17. S. 2238.

grossen Prismen bestehenden und bei 100° getrockneten Galactose zu 148° C.

Später fand v. Lippmann¹⁾ ihn zu 168° C.

Polarisation.

Die eigenartige Erscheinung einzelner Zuckerarten gleich nach der Auflösung eine andere Wirkung auf die Ebene des polarisirten Lichtes auszuüben, als nach dem Aufkochen oder längerem Stehen ihrer Lösung, hat man mit der Bezeichnung Birotation resp. Halbrotaion belegt.

Parsus & Tollens²⁾, welche vor einigen Jahren über dieses Verhalten der Zucker gearbeitet haben, erweiterten die Kenntniss darüber in soweit, als sie die wichtigsten Zuckerarten auf dieses Verhalten prüften, indem die sobald als möglich nach der Lösung, darauf in kleinen Zeitintervallen, polarisirten und aus den erhaltenen Werthen zur besseren Veranschaulichung Curven construirten.

Auch haben sie, da die Anfangsdrehung nicht immer das Doppelte resp. die Hälfte der Enddrehung beträgt, der Bezeichnung Mehr- resp. Wenigerdrehung den Vorzug gegeben.

Da Galactose ebenfalls diese Erscheinung zeigt, und mir recht reiner Zucker vorlag, so wurde auf dieses Verhalten geprüft.

0,3 g der umkrystallisirten und bei 65° getrockneten Galactose wurden in Wasser zu 15 cc. gelöst, sogleich nach der Lösung, welche sich zur Polarisation genügend klar erwies, das 200 mm. Rohr des J. C. H. App. gefüllt und polarisirt. Die erste Ablesung konnte 8 Minuten nach Zusatz des Wassers beobachtet werden, die folgenden wurden $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$, 1, $1\frac{1}{2}$, 2, 3, 4, 6 und 24 Stunden nach der Lösung angestellt.

In nachstehender Uebersicht werden die Ablesungen welche das Mittel von 10 bildeten, und die daraus berechneten spec. Werthe wiedergegeben werden.

Zeitdauer.	8 M.	$\frac{1}{2}$ St.	$\frac{3}{4}$ St.	1 St.	$1\frac{1}{2}$ St.	2 St.	3 St.	4 St.	6 St.	24 St.
Scalenthöhe α	+ 5,05	+ 4,38	+ 3,841	+ 3,725	+ 3,63	+ 3,48	+ 3,35	+ 3,26	+ 3,29	+ 3,242
Spec. Drehung (α) D.	+126,25	+109,5	+96,25	+93,125	+90,75	+87,0	+83,75	+81,5	+82,25	+81,05

1) Ber. d. d. ch. Ges. 18. S. 3335.

2) Ann. d. Ch. und Pharm. 257. S. 160.

Aus den Zahlen der Tabelle ist ersichtlich, dass die spec. Drehung der Galactose in der ersten halben Stunde sehr gross, darauf langsam fällt, um nach 4 Stunden schon den Werth der Enddrehung zu erreichen.

Phenylhydrazinverbindung.

Nach Emil Fischer¹⁾ geben alle Zuckerarten, in deren Molekül sich reducirende Gruppen befinden, die charakteristische Reaction: mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsauem Natron nach kurzer Zeit schon in der Kälte oder beim Erwärmen Ausscheidungen von meist gelbgefärbten Producten zu liefern, welche er als Phenyl-osazone bezeichnete.

Von ihm sind denn auch zahlreiche Phenylhydrazinverbindungen der Zucker angefertigt und beschrieben.

2 g der Galactose wurden nach Fischer mit 4 g salzsaurem Phenylhydrazin, 6 g essigsauem Natron und 40 cc. Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Bereits nach 5 Minuten des Erwärmens färbte sich die Lösung gelb und nach c. einer halben Stunde wurde die ganze Flüssigkeit von einer schön gelbgefärbten Masse erfüllt. Nachdem das Erwärmen noch 1 Stunde fortgesetzt war, wurde nach dem Erkalten filtrirt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, die Waschflüssigkeit durch sanftes Pressen zwischen Filtrirpapier entfernt, darauf mit Alcohol befeuchtet, wieder abgepresst, die Masse auf eine Thonplatte gestrichen und über Schwefelsäure getrocknet.

Aus dem Filtrate liess sich durch weiteres Eindampfen nur ein unreines Präparat gewinnen.

Die Ausbeute an Osazon betrug gegen 80% der in Arbeit genommenen Galactose.

Das Galactosazon bestand aus schön ausgebildeten, gelben Nadeln, die mitunter zu Aggregaten vereinigt waren.

Die Feuchtigkeit desselben betrug bei 100° 4,28%.

Alle Versuche wurden mit bei 100° getrockneter Substanz ausgeführt.

Schmelzpunkt des Galactosazons.

Da nach Fischer langsames Erhitzen bei Schmelzpunktsbestimmungen der Osazone zu niedrige Werthe gegeben hat, so wurde schnelles Erhitzen angewandt: etwa 8° C. in der Minute.

Das Galactosazon schmolz bei 188° C. (uncorr.)

1) Ber. d. d. ch. Ges. 17. S. 579.

Tollens und v. Lippmann¹⁾ fanden den Schmelzpunkt des Galactosazons zwischen 184 und 186° C., Scheibler²⁾ bei 170—171° und Emil Fischer³⁾ anfangs bei 182°, neuerdings bei 193—194° C.

Langsames Erhitzen gab thatsächlich viel niedrigere Schmelzpunkte.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung des Galactosazons.

Das Osazon wurde mit vorgelegtem Kupferoxyd und Silberspirale im Sauerstoffstrome verbrannt.

0,334 g desselben ergaben 0,742 g CO² und 0,188 g. H²O.

Stickstoffbestimmung desselben nach Kjeldahl.

0,23 g des Osazons erforderten 24,9 cc. $\frac{1}{10}$ norm. Schwefelsäure, gleich 0,03486 g. N.

Berechnet für:	Gefunden:
C ¹⁸ H ²² N ⁴ O ⁴	
C = 60,34%	60,59%
H = 6,15%	6,25%
N = 15,64%	15,16%
O = 17,87%	—

Polarisation des Galactosazons.

Nach den Untersuchungen von E. Fischer und Tafel⁴⁾ dreht das Galactosazon die Ebene des polarisirten Lichtes nach links.

Um die Polarisation auszuführen, wurden 0,06 g des Osazons unter Anwendung gelinder Wärme in 8,503 g verdünntem Alcohol gelöst, die Lösung in das 100 mm. Rohr des J. C. H. App. filtrirt und die Ablenkung beobachtet.

Das spec. Gewicht der alcoholischen Lösung betrug 0,932. Es wurde eine Ablenkung von 0,189° nach links beobachtet, daraus berechnet sich die spec. Drehung zu

$$\frac{0,189 \cdot 8,503}{1 \cdot 0,932 \cdot 0,06} = -28,76^\circ$$

Da eine concentrirtere Osazonlösung ihrer Dunkelbarkeit wegen nicht polarisirt werden konnte, so muss

1) Ber. d. d. ch. Ges. 20. S. 1001

2) dieselben Ber. 17. S. 1732.

3) Ber. 17. S. 582; Ber. 20. S. 825.

4) Ber. d. d. ch. Ges. 19. S. 1920; Ber. 20. S. 217 und 2566.

angenommen werden, dass bei einer so verdünnten Lösung, wie die vorgenommene, wo Zehntel von Scalentheile zehn oder mehr Grade Unterschied hervorrufen, die gefundene spec. Drehung nur eine annähernde sein kann. Jedenfalls entsprach das Resultat der Beobachtung Fischer und Tafels, dass das Galactosazon linksdrehend ist.

Somit ist durch die Schleimsäurebildung, den Schmelzpunkt und das Polarisationsverhalten des Zuckers, wie den Schmelzpunkt, das Polarisationsverhalten und die Analysen der Phenylhydrazinverbindung desselben der Nachweis geliefert, dass die bei der Hydrolyse des Gummis mit 2% Schwefelsäure auftretenden Zucker der Hauptmenge nach aus Galactose bestehen.

Prüfung der bei der Hydrolyse des Gummis abgespaltenen und getrennten Arabinose.

Leider lag nicht ganz reiner Zucker vor und es musste von einer völligen Reinigung desselben abgesehen werden, da hierbei Verluste des an und für sich schon geringen Materialies verursacht wären.

Auch hoffte ich, dass durch die geringe Verunreinigung die sehr charakteristischen Eigenschaften der Arabinose nicht verdeckt würden.

Sie bestand aus undeutlich krystallinischen Massen.

Die angestellten Prüfungen wurden mit bei 65° getrocknetem Material ausgeführt.

Eine Probe des Zucker wurde mit einer gesättigten Lösung von Phloroglucin in salpetersäurefreier conc. Salzsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt war, erhitzt: es trat eine schöne Kirschrothfärbung, welche bald nachdunkelte und die Flüssigkeit trübte, auf.

Wurde ein mit Anilinacetatlösung getränkter Papierstreifen mit dem Dampfe der erhitzten salzsäureartigen Lösung des Zuckers in Berührung gebracht, so konnte eine Rothfärbung des Papierstreifens beobachtet werden.

Polarisation der Arabinose.

0,444 g des Zuckers wurden in Wasser zu 15 cc. gelöst, die Lösung ins 200 mm. Rohr des J. C. H. App. filtrirt und 20 Minuten nach Zusatz des Wassers die

erste Ablenkung beobachtet. Dieselbe betrug 7,6 Scalentheile nach rechts, daraus berechnet sich die spec. Drehung zu

$$\frac{7,6 \cdot 15}{2 \cdot 0,444} = +128,38^\circ.$$

Nach drei, darauf wieder nach 24 Stunden wurde polarisirt: die Ablenkung ergab bei beiden Beobachtungen denselben Werth + 5,75°, entsprechend einer constanten spec. Drehung von

$$\frac{5,75 \cdot 15}{2 \cdot 0,444} = +97,13^\circ.$$

Schmelzpunkt der Arabinose.

Der Zucker schmolz bei mässig schnellem Erhitzen im Luftbade bei 161° C. (uncorr.).

Nach Scheibler¹⁾, Conrad und Guthzeit²⁾ schmilzt Arabinose bei 160° C.

Phenylhydrazinverbindung der Arabinose.

Der Rest des Zuckers wurde mit der eingeeengten Polarisationsflüssigkeit vereinigt und auf sein Verhalten gegen Phenylhydrazin geprüft.

c. 0,6 g des Zuckers wurden mit 10 cc. Fischers's Reagens auf dem Wasserbade erwärmt und im Uebrigen, wie bei dem Galactosazon beschrieben, verfahren.

Das Osazon bestand aus hellgelbgefärbten Nadeln, die, bei 100 getrocknet, unter raschem Erhitzen (8° C. in der Minute) bei 162,5° C. (uncorr.) schmolzen.

Das Arabinosazon hat nach Scheibler³⁾, Conrad und Guthzeit⁴⁾ den Schmelzpunkt 157—158° C. gezeigt. Demnach ist nach dem Verhalten des Zuckers gegen das Phloroglucin - Salzsäure- und Anilinacetatreagens, seiner spec. Drehung, seinem Schmelzpunkte, wie dem Schmelzpunkte seines Osazons zu schliessen: die Gegenwart der Arabinose nachgewiesen.

1) Ber. d. d. ch. Ges. 17. S. 1729.

2) dieselben Ber. 18. S. 2905.

3) l. c.

4) l. c.

Prüfung der bei mehrstündiger Hydrolyse des Gummis mit verdünnter Schwefelsäure sich abspaltenden Säure.

Wie schon erwähnt, hat O'Sullivan¹⁾ in seinen Untersuchungen über die Gummi der Arabingruppe bei mehrstündiger Hydrolyse derselben mit verdünnter Schwefelsäure das Auftreten einer „letzten Arabinosesäure“, welcher er später einfach die Bezeichnung Säure beilegte, beobachtet. Er gab ihr die Formel C²³H³⁸O²². Sie widersteht der mehrstündigen Einwirkung einer 3 wie 4% Schwefelsäure. Aus wässriger Lösung kann sie nur durch starken Alcohol gefällt werden, ist stark sauer und Dialyt. Sie ist noch nicht genauer untersucht und spaltet sich wahrscheinlich in complicirter Weise wie die ersten Gummisäuren.

Da bei der Herstellung meiner Zucker eine Säure angetroffen werden konnte, so wurden mit ihr einige Versuche angestellt.

Zu diesem Zwecke wurde das bei der Gewinnung der Zucker hinterbliebene Barytsalz dieser Säure in Wasser gelöst, zur Entfernung des Aschengehaltes mit dem doppelten Volum absoluten Alcohols unter Zusatz von Säure gefällt. Nach vollständigem Absetzen des Niederschlages, wurde die alcoholische Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag mit warmem 90° Alcohol so lange behandelt, bis eine Probe des alcoholischen Auszuges Fehlingsche Lösung nicht mehr reducirte. Die so pulverig erhaltene Masse wurde über Schwefelsäure bis zur Constanz getrocknet.

Da schon bei qualitativem Versuche Fehlingsche Lösung von der Säurelösung beim Erwärmen reducirt wurde und bei den Berechnungen der folgenden hydrolytischen Versuche von ihr ausgegangen werden musste, so wurde ihr Wirkungswerth gegen Fehlingsche Lösung quantitativ bestimmt.

1,0 g der über Schwefelsäure getrockneten Masse wurde in Wasser zu 50 cc. gelöst und mit Fehlingscher Lösung titirt.

3,9 cc. dieser Lösung reducirten 4 cc. Fehlingscher Lösung, demnach 50 cc. Lösung gleich 51,3 cc. Fehlingscher Lösung, oder auf Traubenzucker berechnet 0,2564 g oder 25,64% Glycose.

$$3,9 : 0,02 = 50 : x ; x = 0,2564 \text{ g oder } 25,64\% \text{ Glycose.}$$

1) Chem. Centr. Bl. 1884. S. 364 ; dasselbe Bl. 1892. S. 137.

Verhalten gegen 2% Schwefelsäure.

2 g der Masse wurden in Wasser gelöst, mit 1,0 g concentrirter Schwefelsäure versetzt und mit Wasser zu 50 cc. verdünnt. Die Lösung, welche 4% Masse und 2% Schwefelsäure enthielt, wurde im Kolben mit Steigrohr 2 1/2 Stunden bei 100° erhitzt. Neutralisirt, filtrirt, auf 70 cc. gebracht und mit Fehlingscher Lösung titirt.

2,1 cc. dieser Lösung reducirten 4 cc. Fehlingscher Lösung, demnach 70 cc. Lösung gleich 133,33 cc. Fehlingscher Lösung, oder auf Glycose berechnet 0,6666 g oder 33,33% Glycose.

2,1 : 0,02 = 70 : x; x = 0,6666 g oder 33,33% Glycose.

Verhalten gegen 4% Schwefelsäure.

2 g Masse wurden in Wasser gelöst, mit 2,0 g concentrirter Schwefelsäure versetzt und mit Wasser auf 50 cc. gebracht. Die Lösung, welche 4% Masse und ebensoviel p. Ct. Schwefelsäure enthielt, wurde gleichfalls im Kolben mit Steigrohr 2 1/2 Stunden bei 100° erhitzt. Darauf neutralisirt, filtrirt, auf 70 cc. gebracht und mit Fehlingscher Lösung titirt.

1,7 cc. dieser Lösung reducirten 4 cc. Fehlingscher Lösung, demnach 70 cc. Lösung 164,7 cc. Fehlingscher Lösung, oder auf Glycose berechnet 0,8235 g oder 41,175% Glycose.

1,7 : 0,02 = 70 : x; x = 0,8235 g oder 41,175% Glycose.

Da die Masse nach so sorgfältiger Reinigung unmöglich so viel Zucker (25,65% Glycose) enthalten kann, so muss angenommen werden, dass die Säure an und für sich schon auf Fehlingsche Lösung reducirend wirkt.

Aus den hydrolytischen Versuchen geht hervor, dass die Säure der 2 1/2stündigen Einwirkung einer 2 wie 4% Schwefelsäure hartnäckig widersteht.

Ausserdem wurde noch eine Aschenbestimmung und ein Polarisationsversuch mit dem Barytsalze dieser Säure ausgeführt.

Behufs dessen wurde ein anderer Theil des bei der Zuckergewinnung zurückgebliebenen Barytsalzes, welches einer nochmaligen Reinigung mit Alcohol unterworfen war, benutzt.

Aschenbestimmung. (BaO.)

0,4235 g des bei 100° getrockneten Barytsalzes wurden verbrannt, zur Entfernung der zurückgehaltenen

Kohlensäure mit Salpetersäure befeuchtet, letztere verdunstet, darauf gegläht und gewogen. Der Rückstand (BaO) betrug 0,06825 g oder 16,115%.

Da das ursprüngliche Gummi unter denselben Bedingungen beim Verbrennen einen Rückstand (BaO) von 6,2% hinterlässt, so ist der Aschengehalt (BaO) des nach 14stündiger Hydrolyse gewonnenen Barytsalzes dieser Säure ein um c. 10% höherer.

Polarisation.

0,25 g des bei 100° getrockneten Barytsalzes wurden in Wasser zu 25 cc. gelöst, die Lösung in das 100 mm. Rohr des J. C. II. App. filtrirt und die Ablenkung beobachtet. Dieselbe betrug 0,153 Scalentheile nach links, daraus berechnet sich die spec. Drehung des Barytsalzes zu

$$\frac{0,153 \cdot 25}{1 \cdot 0,25} = - 15,3^{\circ}.$$

Da dem Barytsalze noch sehr geringe Mengen Zucker anhaften und die Asche desselben 16,115% beträgt, also beide die Linksdrehung vermindern, so ist es nicht unmöglich, dass die spec. Drehung des nach 14 stündiger Hydrolyse gewonnenen Barytsalzes derjenigen des ursprünglichen Gummis gleichkomme.

Fasse ich die Resultate meiner Untersuchungen über das Gummi des Ammoniakharzes zusammen, so sind sie in gedrängter Kürze etwa folgende:

1. Das Gummi ist dem Gummi arabicum sehr ähnlich.
2. Ihm kommt eine der Formel n. (2 C⁶H¹⁰O⁵. 1 C⁵H⁸O⁴) naheliegende procentische Zusammensetzung zu.
3. Durch die Lävulinsäurebildung ist der Character eines wahren Kohlehydrates oder eines wahre Kohlehydratgruppen enthaltenden Körpers erwiesen.
4. Das Gummi ist vollkommen stickstofffrei.
5. Die spec. Drehung desselben beträgt, ganz gleich, ob die Polarisirung in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung vorgenommen wird — 32,825°; eine Mehr- oder Wenigerdrehung zeigt es nicht.
6. Bei der Oxydation des Gummis mit Salpetersäure entsteht 31,315% Schleimsäure resp. 41,75% Galactose, erstere ist durch den Schmelzpunkt und die Analysen erwiesen.
7. Bei der Oxydation des Gummis mit Salpetersäure entsteht keine nachweisbare Menge von Zuckersäure.

8. Bei der Destillation des Gummis mit verdünnter Salzsäure entsteht 9,35 % Furfurol, entsprechend 16,61 % Arabinose.
9. Bei der Hydrolyse des Gummis mit verdünnten Säuren treten 2 resp. 3 Zuckerarten und eine Säure auf, die eine dieser Zuckerarten ist Galactose, die andere Arabinose und die dritte vermuthlich Mannose, und zwar aus folgenden Gründen:

I. Isolirte Galactose, die Hauptmenge des sich abspaltenden Zuckers bildend:

1. In Folge der Schleimsäurebildung des Gummis bei der Oxydation mit Salpetersäure,
2. Die Krystallform, der Schmelzpunkt und die Polarisation des Zuckers sind mit reiner Galactose übereinstimmend,
3. Der Schmelzpunkt, die Polarisation und die Analysen der Phenylhydrazinverbindung des Zuckers zeigen dasselbe Verhalten, wie die gleiche Verbindung reiner Galactose.

II. Isolirte Arabinose¹⁾:

1. Die hohe spec. Drehung und der Schmelzpunkt des Zuckers sind denen der Arabinose entsprechend,
2. Der Schmelzpunkt der Phenylhydrazinverbindung des Zuckers kommt dem des Arabinosazons nahe,
3. Die reichliche Furfurolbildung des Zuckers wie des Gummis beim Erhitzen mit verdünnten Säuren kennzeichnet den Pentosencharacter.

III. War die in syrupösem Zustande erhaltene Glycose vielleicht Mannose:

Die spec. Drehung des in absolutem Alcohol unlöslichen Antheils des Syrups kommt derjenigen der Mannose sehr nahe.

IV. Eine Säure, dieselbe zeigt stark sauren Character, reducirt Fehlingsche Lösung und widersteht hartnäckig der mehrstündigen Einwirkung einer 2 wie 4 % Schwefelsäure. Das Barytsalz derselben hinterlässt beim Verbrennen 16,115 % Asche (BaO); es zeigt annähernd die Drehung des ursprünglichen Gummis.

1) Bei der Gewinnung der Zucker wird ein mehr oder weniger grosser Theil der sich abgespaltenen Arabinose durch die einwirkende Schwefelsäure in Furfurol und Wasser zerlegt.

Ueber das Gummi des Galbanumharzes*).

II. Theil.

Geschichtliches.

Auch beim Galbanum, dem Gummiharze nordpersischer Ferulaarten, wahrscheinlich von *Ferula galbanifera* und *F. rubricaulis*, sind Literaturangaben nur spärlich vorhanden.

Die ersten chemischen Untersuchungen, welche mehr die procentische Zusammensetzung des Galbanums betrafen, sind von Cartheuser¹⁾, Pelletier²⁾, Fiddichow³⁾, Caspar Neumann⁴⁾, Meissner⁵⁾ und Vigier⁶⁾ angestellt.

Das Gummi wird als dem arabischen Gummi vollkommen ähnlich beschrieben.

Hirschsohn⁷⁾, der zahlreiche Sorten des im Handel vorkommenden Galbanums studirt hat, fand den Gummi-gehalt des levantischen Galbanums zwischen 10 und 15 % variirend, den des persischen zwischen 11,3—16,04 %.

Auch beim Galbanum hält er das aus wässriger Lösung durch Alcohol gefällte Gummi für ein Gemenge von Gummi und Dextrin.

Ebenfalls fand er das Gummi und den bei der Hydrolyse des Gummis auftretenden Zucker inactiv.

Der Zucker konnte auch hier nicht krystallisirt von ihm erhalten werden.

*) Da die Untersuchungen der drei Gummi neben einander ausgeführt wurden und im ersten Theile die Einzelheiten des Arbeitens näher beschrieben sind, so sei es mir gestattet, mich in diesem II. und im folgenden III. Theile auf den I. zu beziehen.

1) Nach Pelletier im Bulletin de Pharmacie, Tom. 4. S. 97.

2) Bullet. de Pharm. Tom. 4. S. 99. 1812.

3) Berlin. Jahrbuch f. d. Pharm. 17. Jahrg. S. 230 (1816).

4) Buchners Repert. f. d. Pharm. II Reihe, Bd. 27. S. 249.

5) Tromsdorfs neues Journ. Bd. I. S. 1. (1817).

6) Vigier, Gomme Resines des Ombelliferes. Thèse, Ph. 1869. S. 60.

7) Jahresber. f. Fortsch. d. Chemie 1875 S. 839; Archiv d. Pharm. 3. R. Bd. 9. S. 187.

Gewinnung und Reinigung des Gummis.

Nach *Martiny*¹⁾ unterscheidet man levantisches und persisches Galbanum.

Da das levantische Galbanum mehr arzeneiliche Anwendung findet, so wurde zur Gewinnung des Gummis nur dieses angewandt.

Das Material wurde aus einer Dorpater Apotheke gekauft; es bestand aus grünlichen bis bräunlichen, erbsen- bis nussgrossen, lose zusammengeklebten Körner von schmutzig weissem Bruche, eigenthümlich balsamischem Geruch und aromatisch bitterem Geschmack.

Da die Gewinnung und Reinigung des Gummis in ganz derselben Weise ausgeführt wurde, wie dieses bei Ammoniak geschah, so beziehe ich mich auf das schon im I. Theile Gesagte.

Durch dialytische Versuche konnte das Gummi nur wenig ascheärmer erhalten werden und wurde deshalb von dieser Reinigungsmethode, welche mit grösserem Materialverlust verknüpft gewesen wäre, abgesehen.

Das pulverig gewonnene Gummi wurde über Schwefelsäure getrocknet.

Die Ausbeute betrug 8,5 % des in Arbeit genommenen Gummiharzes.

Eigenschaften des Gummis.

Das Gummi bildet ein hellbraunes, amorphes, 0,92 % stickstoffhaltiges, geruch- und geschmackloses Pulver.

Die stickstoffhaltige Substanz konnte durch Lösen in Wasser, Ansäuern und Fällen mit Alcohol, obgleich dieses wiederholt ausgeführt wurde, nicht entfernt werden.

In kaltem, sowie in heissem Wasser ist das Gummi fast unlöslich, indem es darin nur aufquillt; leichter ist es in alkalihaltigem Wasser löslich und erfordert zur vollständigen Lösung gegen 7,5 % Natronhydratzusatz.

Bei 100° getrocknet zeigt es einen Wasserverlust von 5,77 %.

Bei der Veraschung hinterbleibt 2,51 % Rückstand. Derselbe ist aus kohlen-saurem Kalk, wenig Magnesia, Kali, Eisenoxyd, Kieselsäure, Schwefelsäure und Spuren von Phosphorsäure zusammengesetzt. Der Kalkgehalt beträgt 0,32 % des Gummis oder 21,62 % der Asche.

¹⁾ *Martiny*, Encyclopädie der Naturalien und Rohwaarenkunde 1854. Bd. II S. 81.

Mit einer 2 % neutralen Lösung dieses Gummis wurden dieselben Reactionen wie bei Ammoniak an-gestellt.

Das Verhalten gegen Reagentien war dasselbe, nur Jodjodkalilösung ertheilte der Gummilösung eine kirsch-rothe Färbung.

Aus einem Galbanum depuratum, welches mir als Rückstand des Alcoholauszuges gütigst überlassen wurde, konnten nach der schon bei Ammoniak beschriebenen Reinigungsmethode c. 60 g eines vollkommen stickstofffreien (Gummis gewonnen werden¹⁾).

Grössere Mengen gereinigten Galbanums waren zur Zeit nicht zu beschaffen.

Mit diesem stickstofffreien Material wurden neben dem stickstoffhaltigen Gummi einige Versuche ausgeführt.

Es bildet ein weisses, schweres, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver.

In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in heissem oder alkalihaltigem.

Bei der Verbrennung hinterbleibt 1,04 % Asche; diese hat die gleichen Bestandtheile wie die Asche aus stickstoffhaltigem Gummi. Der Kalkgehalt beträgt 0,22 % des Gummis oder 21,15 % der Asche.

Gegen Reagentien zeigt es dasselbe Verhalten wie das stickstoffhaltige Gummi.

Gegen 140 g stickstoffhaltiges Gummi wurden mir in liebenswürdiger Weise von Herrn Mag. *Hirschsohn*, welchem ich an dieser Stell herzlich danke, überlassen.

Analysen.

Kohlen-Wasserstoffbestimmungen des Gummis.

Was beim Ammoniak diesbezüglich gesagt wurde, gilt auch hier. Nur wurde, da das Gummi stickstoffhaltig ist, bei der Verbrennung ausser Kupferoxyd noch eine Kupferspirale vorgelegt.

Bei der Berechnung des Gummis auf aschefreie Substanz wurde sich des Factors 1,12 % bedient, gleich dem Procentsatze der kohlen-säurefreien Asche und zur erhaltenen Menge Kohlen-säure wurde 0,36 % des zur Analyse angewandten Gummis an von der Asche zurückgehaltener Kohlen-säure hinzuaddirt.

Das Gummi verlor bei 100° getrocknet 5,77 % Wasser.

I. 0,283 g asche- und wasserfreie Substanz ergaben 0,4686 g CO² und 0,1685 g H²O.

II. 0,31 g asche- und wasserfreie Substanz ergaben 0,51205 g CO² und 0,180 g H²O.

¹⁾ Es ist sehr wahrscheinlich, dass der im Gummiharz häufig anzu-treffende Stickstoffkörper zur Zeit der Gewinnung und zur Mutterpflanze des Galbanums eine gewisse Beziehung habe.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

I. 1,0865 g Gummi, gleich 1,0077 g asche- und wasserfreie Substanz, erforderten 6,35 cc. $\frac{1}{10}$ nor. Schwefelsäure = 0,00889 g oder 0,88 % Stickstoff.

II. 1,002 g Gummi, gleich 0,92935 g asche- und wasserfreie Substanz, erforderten 6,37 cc. $\frac{1}{10}$ nor. Schwefelsäure = 0,008918 g oder 0,96 % Stickstoff. Im Mittel = 0,92 % Stickstoff.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung des stickstofffreien Gummis.

Da dieses Gummi einen geringeren Aschengehalt zeigte und der event. auftretende Fehler für Kohlenstoff nur sehr minim gewesen wäre, so wurde derselbe vernachlässigt.

Das Gummi verlor bei 100° getrocknet 2,43 % Wasser. Beim Verbrennen hinterblieb 1,04 % Asche.

I. 0,2551 g asche- und wasserfreie Substanz ergaben 0,415 g CO² und 0,147 g H²O.

II. 0,3352 g asche- und wasserfreie Substanz ergaben 0,5475 g CO² und 0,1935 g H²O.

Berechnet für:		Gefunden:			
2 C ⁶ H ¹² O ⁶ . 1 C ⁵ H ¹⁰ O ⁵ - 3 H ² O.		stickstofffreies Material:		stickstoffhaltiges	
C ¹⁷ H ²⁸ O ¹⁴ .	C ⁶ H ¹⁰ O ⁵ .	I.	II.	I.	II.
C = 41,74 %	44,44 %	44,37 %	44,55 %	45,16 %	45,05 %
H = 6,14 %	6,17 %	6,40 %	6,41 %	6,615 %	6,45 %
O = 49,12 %	49,39 %	49,23 %	49,04 %	47,345 %	47,54 %
				N = 0,88 %	0,96 %

Der höhere Kohlenstoffgehalt des stickstoffhaltigen Gummis findet in der Anwesenheit des Stickstoffkörpers seine Erklärung.

Polarisation des Gummis.

Hierbei wurde in derselben Weise wie bei Ammoniak verfahren.

I. 0,263 g des über Schwefelsäure getrockneten Gummis, gleich 0,2591 g aschefreie Substanz, wurden mit Hülfe einiger Tropfen Natronlauge in Wasser zu 25 cc. gelöst, die Lösung filtrirt etc.

Die Ablenkung betrug 0,16° nach rechts, daraus berechnet sich

$$(\alpha) D \text{ zu } \frac{0,16 \cdot 25}{2 \cdot 0,2591} = +7,72^\circ.$$

II. 0,2585 g des über Schwefelsäure getrockneten Gummis, gleich 0,2547 g aschefreie Substanz, wurden

ebenfalls in alcalihaltigem Wasser zu 25 cc. gelöst etc.

Die Ablenkung betrug 0,14° nach rechts, daraus berechnet sich

$$(\alpha) D \text{ zu } \frac{0,14 \cdot 25}{2 \cdot 0,2547} = +6,87^\circ.$$

Im Mittel beträgt die spec. Drehung des Gummis + 7,295°.

Die Drehung blieb in saurer wie in neutraler Lösung dieselbe.

Eine Mehr- resp. Wenigerdrehung des Gummis konnte wie bei Ammoniak nicht beobachtet werden.

Polarisation des stickstofffreien Gummis.

I. 0,252 g des über Schwefelsäure getrockneten Gummis, gleich 0,2494 g aschefreie Substanz, wurden unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge in Wasser zu 15 cc. gelöst. Mit dieser Lösung wurde das 200 mm. Rohr des J. C. H. App. gefüllt und die Ablenkung beobachtet.

Dieselbe betrug 4,904° nach rechts, daraus berechnet sich

$$(\alpha) D \text{ zu } \frac{4,904 \cdot 15}{2 \cdot 0,2494} = +147,47^\circ.$$

II. 0,249 g Gummi, gleich 0,2464 g aschefreie Substanz, wurden auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge in Wasser zu 25 cc. gelöst und polarisirt.

Die Ablenkung betrug 2,87° nach rechts, daraus berechnet sich

$$(\alpha) D \text{ zu } \frac{2,87 \cdot 25}{2 \cdot 0,2464} = +145,6^\circ.$$

Im Mittel beträgt die spec. Drehung des stickstofffreien Gummis + 146,535°.

Eine Mehr- resp. Wenigerdrehung konnte nicht constatirt werden.

Die Drehung des Gummis war in neutraler wie in saurer Lösung dieselbe.

O. Sullivan¹⁾ hat das Geddagummi ebenfalls sehr stark rechtsdrehend gefunden.

Lävulinsäurebildung,

Reaction aller wahren Kohlenhydrate.

Die Prüfung des Gummis auf Lävulinsäure wurde in derselben Weise wie bei Ammoniak ausgeführt und sei daher auf das schon dort Gesagte verwiesen.

1) Chem. Centr.-Bl. 1892. S. 137.

Ebenfalls 5,0 g Gummi wurden in Arbeit genommen, mit Salzsäure gekocht etc.

An Huminsubstanz wurden 24% erhalten.

Die Ausbeute an Silberlävulat betrug 6,5%.

Bei der Silberbestimmung ergaben 0,215 g Silberlävulat 0,1045 g Silber.

Berechnet: 48,43% Silber. Gefunden: 48,6% Silber.

Auch hier ergibt sich aus der Lävulinsäurebildung, dass das Gummi ein wahres Kohlenhydrat ist oder wenigstens Hexosengruppen enthält.

Schleimsäurebildung,

Reaction und quantitative Bestimmung der Galactose.

Da der Versuch, das Gummi in Schleimsäure zu verwandeln, ganz in derselben Weise wie bei Ammoniak geschah, so beziehe ich mich auf das schon im I. Theile diesbezüglich Gesagte und gebe hier nur die Resultate wieder.

I. 2,522 g Gummi, gleich 2,3391 g asche- und wasserfreie Substanz, ergaben bei der Oxydation mit Salpetersäure 0,683 g oder 29,2% Rückstand.

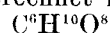
II. 2,56 g Gummi, gleich 2,3744 g asche- und wasserfreie Substanz, ergaben bei der Oxydation mit Salpetersäure 0,702 g oder 29,56% Rückstand.

Der krystallinische Rückstand beider Versuche wurde vereinigt, durch Umkrystallisiren und Entfärben mit Thierkohle gereinigt und bei 100° getrocknet.

Er bildete ein schneeweisses, mikrokrystallinisches Pulver, welches bei langsamem Erhitzen unter Zersetzung bei 213° C. (uncorr.) schmolz.

Bei der Kohlen- Wasserstoffbestimmung ergaben 0,4525 g Substanz 0,559 g CO² und 0,2105 g H²O.

Berechnet für:



C = 34,285%

H = 4,76%

O = 60,95%

Gefunden:

33,69%

5,17%

—

Aus den Analysen, dem Schmelzpunkte wie den Eigenschaften des Rückstandes geht hervor, dass der bei der Oxydation des Gummis mit Salpetersäure erhaltene Rückstand „Schleimsäure“ ist.

Demnach giebt das Gummi bei der Oxydation mit Salpetersäure im Mittel 29,38% Schleimsäure, entsprechend 39,17% Galactose.

Furfurolbildung,

Reaction und quantitative Bestimmung auf Pentosen.

I. 4,082 g Gummi, gleich 3,786 g asche- und wasserfreie Substanz, wurden wie bei Ammoniak mit Salzsäure destillirt etc. und das Destillat auf 250 cc. gebracht.

10 cc. Hydrazinlösung entsprachen 0,0096 g Furfurol.

10 cc. des Destillates erforderten 14,3 cc. Hydrazinlösung, entsprechend 0,013728 g Furfurol.

10:250 = 0,013728:x; x = 0,3432 g Furfurol.

3,786:0,3432 = 100:x; x = 9,06% Furfurol.

56,3:9,06 = 100:x; x = 16,09% Arabinose.

II. 4,097 g Gummi, gleich 3,78 g asche- und wasserfreie Substanz, wurden mit Salzsäure destillirt etc.

Das Destillat wurde auf 300 cc. gebracht.

10 cc. Hydrazinlösung entsprachen 0,010844 g Furfurol.

10 cc. des Destillates erforderten 10,8 cc. der Hydrazinlösung, gleich 0,011712 g Furfurol.

10:300 = 0,011712:x; x = 0,35136 g Furfurol.

3,78:0,35136 = 100:x; x = 9,295% Furfurol.

56,3:9,295 = 100:x; x = 16,51% Arabinose.

Im Mittel giebt das Gummi bei der Destillation mit Salzsäure 9,18% Furfurol, entsprechend 16,3% Arabinose.

Behandlung des Gummis mit verdünnter Schwefelsäure.

Da die hydrolytischen Versuche dieses Gummis in derselben Weise ausgeführt wurden, wie dieses mit dem Gummi aus Ammonik geschah, so berufe ich mich ganz auf das schon im I. Theile Gesagte.

Die Resultate seien in nachstehender Uebersicht veranschaulicht.

Zeitdauer.	Substanz.	Asche- u. wasserfreie Substanz.	Unlöslicher Rückstand.	Löslicher Rückst. (Gummi).	Zucker.	Löslich. Rückstand (Gummi) in pCt.	Zucker in pCt.	
1/2 St.	1,01225 g	0,9389 g	0,0015 g	g = 0,16%	0,7452 g	0,2083 g	79,37 %	22,18 %
1 "	0,99425 g	0,9222 g	0,002 g	g = 0,22%	0,6655 g	0,2631 g	72,16 %	28,53 %
2 "	1,0025 g	0,9298 g	0,0025 g	g = 0,27%	0,5534 g	0,4082 g	59,52 %	43,90 %
3 "	0,9865 g	0,915 g	—	—	0,5125 g	0,4255 g	56,01 %	46,50 %
4 "	0,9865 g	0,915 g	0,004 g	g = 0,44%	0,3945 g	0,5405 g	43,11 %	59,07 %
5 "	1,001 g	0,9284 g	0,0315 g	g = 3,39%	—	0,4544 g	—	48,94 %
7 "	1,017 g	0,9433 g	0,0385 g	g = 4,08%	0,515 g	0,3774 g	54,59 %	40,01 %

Auch hier gelten die schon bei Ammoniak aufgestellten Gesichtspuncte.

Nach 4stündiger Hydrolyse steht der Zuckergehalt des Gummi demjenigen aus Ammoniak nahezu um 19 % nach.

Prüfung auf event. entstehende Zuckersäure.

Bei der Prüfung des Gummi auf Zuckersäure wurde in den Einzelheiten des Verfahrens ganz wie bei Ammoniak vorgegangen, indem 5, g Gummi mit 30 cc. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,15 übergossen wurden etc.

Doch konnte wie bei Ammoniak keine nachweisbare Menge von saurem zuckersaurem Kali erhalten werden.

Die Anwesenheit der Dextrose wie der Dextrosengruppe im Gummi scheint demnach, da eine Abscheidung von saurem zuckersaurem Kali nicht erlangt werden konnte, ausgeschlossen zu sein.

Gewinnung und Trennung der Zucker.

122 g Gummi, c. 120 g aschefreie Substanz, wurden nach Zusatz von 9,0 g Natron in Wasser gelöst, mit 40 g concentrirter Schwefelsäure versetzt und auf 1500 cc. verdünnt.

Die c. 2 % Schwefelsäure und 8 % Gummi enthaltende Lösung wurde im Kolben mit Steigrohr auf dem Kochsalzbade 9 Stunden bei 100° erhitzt.

Die heisse Flüssigkeit liess einen deutlichen Furfurolgeruch erkennen.

Von dieser 9stündig erhitzten Gummilösung wurden 25 cc. abgegossen, daraus die Schwefelsäure durch Baryumcarbonat entfernt, filtrirt, das Filtrat auf 25 cc. gebracht und in ihm mit Fehling'scher Lösung der Zucker bestimmt.

0,85 cc. des Filtrats reducirten 5 cc. Fehling'scher Lösung, oder es betrug der gebildete Zucker 44,117 g oder 36,76 % des angewandten Gummi.

$0,85 : 0,025 = 1500 : x$; $x = 44,117$ g oder 36,76 % Zucker.

Da bei den früheren hydrolytischen Versuchen die Verzuckerung des Gummi bis zu 59,07 % gelungen war, so wurde die 9 Stunden erhitzte Gummilösung noch weitere 5 Stunden bei 100° erhitzt.

Von dieser Lösung wurden ebenfalls 25 cc. abgehoben, daraus die Schwefelsäure mit Baryumcarbonat entfernt, filtrirt, das Filtrat wieder auf 25 cc. gebracht und in ihm mit Fehling'scher Lösung der Zucker titrirt.

0,5 cc. des Filtrats reducirten 5 cc. Fehling'scher Lösung, oder es betrug der gebildete Zucker 75 g oder 62,5 % des in Arbeit genommenen Gummi.

$0,5 : 0,025 = 1500 : x$; $x = 75$ g oder 62,5 % Zucker.

Mit dem Rest dieser 25 cc. wurde das 200 mm. Rohr des J. C. H. App. gefüllt und die Ablenkung beobachtet.

Dieselbe betrug 6,62° nach rechts, daraus berechnet sich die spec. Durchschnittsdrehung zu

$$\frac{6,62 \cdot 100}{2 \cdot 8} = + 41,375^\circ.$$

Auf die erhaltene Zuckermenge bezogen, beträgt die spec. Drehung des Zuckers

$$\frac{6,62 \cdot 1500}{2 \cdot 75} = + 66,2^\circ.$$

Darauf wurde aus der gesammten 14 Stunden erhitzten Gummilösung, nachdem dieselbe vorher filtrirt war, die Schwefelsäure durch Baryumcarbonat entfernt. Es wurde auch hier zur Neutralisation der Flüssigkeit mehr als die doppelte Menge an berechnetem Baryumcarbonat verbraucht, ein Zeichen, dass neben den Zuckern noch eine Säure abgespalten werde.

Diese Annahme fand bei näherer Prüfung des Filtrates ihre Bestätigung.

Nach der Filtration wurde die Zucker-Gummilösung auf dem Wasserbade bis zum Syrup abgedampft und die Reinigung des Syrup vorgenommen, indem derselbe wiederholt mit 90° Alcohol und Thierkohle behandelt wurde.

In dieser Weise wurde ein in warmem 90° Alcohol löslicher, gelb gefärbter Syrup erhalten, der zur Krystallisation bei Seite gestellt wurde.

Die Abscheidung der Zucker fand in derselben Weise wie bei Ammoniak statt.

Nachdem der Syrup von den Krystallmassen abgegossen und mit starkem Alcohol nachgewaschen war, wurde der Zucker mit 96° Alcohol behandelt und dadurch die grösste Menge der Galactose abgeschieden.

Von dieser wird in einem weiteren Abschnitt die Rede sein.

Der vom Zucker abgegossene Syrup wurde mit der alcoholischen Zuckerlösung, welche bei der Behandlung des Zuckers mit Alcohol erhalten war, vereinigt, und der nach dem Abdestilliren des Alcohol gewonnene Syrup einer nochmaligen Reinigung mit Alcohol und Thierkohle unterworfen.

Der schwach gelb gefärbte Syrup wurde darauf zur Krystallisation bei Seite gestellt.

Auch hier konnte, selbst nach monatelangem Stehen und obgleich Proben des Syrup mit Krystallen der Galactose, Arabinose etc. eingimpft waren, keine Krystallisation erzielt werden.

Erfolgreicher wurde mit der alcoholischen Lösung des Syrup operirt, indem schon nach einigen Wochen Abscheidungen von Zucker statthatten.

Als nach längerem Stehen keine Zunahme an Zucker mehr beobachtet werden konnte, wurde dieser abfiltrirt und mit starkem Alcohol nachgespült.

Die Ausbeute betrug 0,66 g Zucker. Auf diesen Zucker, der, wie weiter nachgewiesen wird, Arabinose ist, komme ich in einem eigenen Abschnitte zurück.

Da sich auch hier nach mehrwöchentlichem Stehen der alcoholischen Zuckerlösung nur sehr wenig Zucker abgeschieden hatte, so wurde von weiteren Krystallisationsversuchen Abstand genommen und zur Prüfung des Syrup übergegangen.

2,116 g des über Schwefelsäure aufbewahrten Syrup wurden in Wasser zu 25 cc. gelöst, die Lösung in das 220 mm. Rohr des J. C. H. App. filtrirt und die Ablenkung beobachtet. Dieselbe betrug 6,7° nach rechts, daraus berechnet sich die spec. Drehung des Syrup

$$\text{zu } \frac{6,7 \cdot 25}{2,2 \cdot 2,116} = + 35,98^\circ.$$

10 cc. letzterer zur Polarisation bestimmten Zuckerlösung wurden mit Wasser zu 100 cc. verdünnt und der Zucker mit Fehlingscher Lösung titirt.

4,43 cc. Zuckerlösung reducirten 5 cc. Fehlingscher Lösung, oder obige 2,116 g Syrup enthielten 1,4108 g oder 66,67% Zucker.

4,43 : 0,025 = 250 : x ; x = 1,4108 g Zucker 66,67%.

Auf den Zucker berechnet, betrug die spec. Drehung desselben

$$\frac{6,7 \cdot 25}{2,2 \cdot 1,4108} = + 53,96^\circ.$$

Bei der Feuchtigkeitsbestimmung verlor der Syrup 18,19% Lösungsmittel.

Auch hier erwies sich die spec. Durchschnittsdrehung der Zucker nur zu + 53,96°, merkwürdig niedrig, da Arabinose, welche im Syrup noch nachweisbar war, und Galactose Zucker von hoher Rechtsdrehung sind.

Von der Phenylhydrazinverbindung dieses Syrup gilt das schon bei Ammoniak Gesagte.

2 g Syrup wurden ebenfalls mit 2 g salzsaurem Phenylhydrazin, 3 g essigsäurem Natron und 20 cc. Wasser auf dem Wasserbade erwärmt etc.

Das Osazon bildete ein amorphes, dunkelbraunes Pulver. Dasselbe schmolz nach dem Trocknen bei 100° unter schnellem Erhitzen (8° C. in der Minute) bei 171° C. (uncorr.).

Auch hier schien das Osazon nicht einheitlich.

Eine Trennung konnte trotz angestellter Versuche nicht erreicht werden.

Somit ist auch hier anzunehmen, dass neben der Arabinose, welche noch im Syrup nachgewiesen werden konnte, ein sehr schwach rechts- resp. linksdrehender Zucker vorliege.

Prüfung der bei der Hydrolyse des Gummis abgespaltenen und getrennten Galactose.

Die Galactose wurde aus wässriger Lösung durch Umkrystallisiren und Entfärben mit Thierkohle in grossen Säulen und Nadeln erhalten.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure lieferte sie Schleimsäure.

Die bei 65° getrocknete Galactose schmolz bei 164° C. (uncorr.).

Polarisation.

Ebenfalls 0,3 g der bei 65° getrockneten Galactose wurden in Wasser zu 15 cc. gelöst und im Weiteren wie bei Ammoniak verfahren.

Zeitdauer.	10 M.	1/2 St.	3/4 St.	1 St.	1 1/2 St.	2 St.	3 St.	4 St.	6 St.	24 St.
Ablenkung.	+ 4,94	+ 4,24	+ 3,69	+ 3,63	+ 3,544	+ 3,353	+ 3,24	+ 3,258	+ 3,192	+ 3,216
Spec. Drehung	+ 123,5	+ 106,0	+ 92,25	+ 90,75	+ 88,6	+ 83,83	+ 81,0	+ 81,45	+ 79,8	+ 80,4

Auch hier fällt die Drehung der Galactose anfangs sehr stark, darauf mässiger, und erreicht schon nach 3 Stunden einen der Enddrehung gleichen Werth.

Phenylhydrazinverbindung.

Es kann hier nur wiederholt werden, was schon bei der Beschreibung der Phenylhydrazinverbindung der Galactose aus Ammoniak geschildert ist.

Auch wurden dieselben Mengenverhältnisse und die gleiche Darstellungsweise angewandt.

Das Galactosazon bildete auch hier schöne goldgelbe Krystallnadeln.

Die Ausbeute an Osazon betrug 70 % der in Arbeit genommenen Galactose.

Das bei 100° getrocknete Osazon schmolz bei schnellem Erhitzen im Luftbade bei 187° C. (uncorr.).

Kohlenwasserstoffbestimmung des Galactosazons.

0,265 g des bei 100° getrockneten Osazons ergaben 0,5865 g CO² und 0,154 g H²O.

Stickstoffbestimmung desselben nach Kjeldahl.

0,2155 g des bei 100° getrockneten Osazons erforderten 22,85 cc. $\frac{1}{10}$ norm. Schwefelsäure, entsprechend 0,03199 g oder 14,84 % Stickstoff.

Berechnet für: Gefunden:

C¹⁸ H²² O⁴ N⁴.

C = 60,34 % 60,36 %

H = 6,15 % 6,46 %

N = 15,64 % 14,84 %

O = 17,87 % —

Polarisation des Galactosazons.

0,06 g des bei 100° getrockneten Osazons wurden unter gelindem Erwärmen in verdünntem Alcohol zu 10,0835 g gelöst. Die Lösung wurde in das 100 mm. Rohr des J. C. H. App. filtrirt und die Ablenkung beobachtet.

Das spec. Gewicht der Lösung betrug 0,917. Aenderungen in der Ablenkung konnten, obgleich sofort nach der Lösung und darauf in bekannten Zeitabschnitten polarisirt wurde, nicht constatirt werden.

Eine Mehr- resp. Wenigordrehung war somit ausgeschlossen. Die Ablenkung betrug 0,16° nach links, daraus berechnet sich die spec. Drehung zu

$$\frac{0,16 \cdot 10,0835}{1 \cdot 0,06 \cdot 0,917} = - 29,32^\circ.$$

Auch hier muss wiederholt werden, dass die Drehung des Osazons der grossen Verdünnung wegen nur annähernd richtig sein kann.

Jedenfalls liegt, der Beobachtung Fischer & Tafel's¹⁾ entsprechend, auch hier linksdrehendes Galactosazon vor.

Somit geht aus der Schleimsäurebildung, dem Schmelzpunkte und dem Polarisationsverhalten des Zuckers, wie dem Schmelzpunkte, dem Polarisationsverhalten und den Analysen der Phenylhydrazinverbindung desselben hervor, dass der bei der Hydrolyse des Gummis mit 2 % Schwefelsäure auftretende Zucker der Hauptmenge nach aus Galactose besteht.

Prüfung der bei der Hydrolyse des Gummis abgespaltenen und getrennten Arabinose.

Auch hier wurde, um Verluste des an und für sich schon geringen Materials zu vermeiden, eine Reinigung unterlassen. Ferner war zu erwarten, dass die Verunreinigung des Zuckers, wenn solcher Arabinose ist, die charakteristischen Eigenschaften derselben nicht verdecken werde.

Der Zucker war ebenfalls undeutlich crystallisirt.

Die Versuche wurden mit bei 65° getrocknetem Material ausgeführt.

Die Phloroglucin-Salzsäurereaction, mit einer Probe des Zuckers angestellt, gelang ganz vortrefflich.

Ebenso traten beim Erhitzen einer anderen Probe des Zuckers mit verdünnter Salzsäure reichliche Mengen von Furfurol auf, welche durch die Rothfärbung eines mit Anilinacetat befeuchteten Papierstreifens gekennzeichnet werden konnten.

Polarisation.

0,52 g des Zuckers wurden in Wasser zu 15 cc. gelöst. Die Lösung wurde in das 200 mm. Rohr des J. C.

1) l. c.

H. App. filtrirt und 25 Minuten nach vorgenommener Lösung die Ablenkung beobachtet. Dieselbe betrug $8,5^\circ$ nach rechts, daraus berechnet sich die spec. Drehung des Zuckers zu

$$\frac{8,5 \cdot 15}{2 \cdot 0,52} = + 122,6^\circ.$$

Darauf nach 3, später wieder nach 24 Stunden wurde polarisirt: die Ablenkung hatte bei beiden Beobachtungen denselben Werth $+ 6,8^\circ$.

Daraus berechnet sich die bleibende spec. Drehung des Zuckers zu

$$\frac{6,8 \cdot 15}{2 \cdot 0,52} = + 98,08^\circ.$$

Schmelzpunkt.

Derselbe betrug bei mässig schnellem Erhitzen im Luftbade $161,5^\circ$ C. (uncorr.)

Phenylhydracinverbindung.

c. 0,4 g des Zuckers wurden mit 10 cc. Fischers Reagens auf dem Wasserbade erwärmt und im Uebrigen wie bei dem Galactosazon aus Ammoniak verfahren.

Das Osazon bildete hellgelbe Nadeln, die bei 100° getrocknet, unter schnellem Erhitzen bei 161° C. (uncorr.) schmolzen.

Somit ist auch hier nach dem Verhalten des Zuckers gegen das Phloroglucin-Salzsäure- und Anilinacetatrea-gens, seiner spec. Drehung, seinem Schmelzpunkte, wie dem Schmelzpunkte seines Osazons zu schliessen: die Anwesenheit der Arabinose dargethan.

Prüfung der nach mehrstündiger Hydrolyse des Gummis mit verdünnter Schwefelsäure sich findenden Säure.

Die nach 14 stündiger Hydrolyse bei der Herstellung der Zucker hinterbliebene Säure wurde wie bei Ammoniak gereinigt, und obgleich nur qualitative Versuche mit derselben angestellt waren, so geht doch aus ihnen hervor: dass die Säure Fehlingsche Lösung reducirt und sich der Einwirkung einer 2 wie 4% Schwefelsäure gegenüber recht widerstandsfähig verhält.

Ausserdem wurde noch eine Aschenbestimmung und ein Polarisationsversuch mit dem Barytsalz dieser Säure, welches wie bei Ammoniak gewonnen wurde, ausgeführt.

Aschenbestimmung.

0,6055 g des bei 100° getrockneten Barytsalzes wurden wie bei Ammoniak verbrannt etc. Der Rückstand (BaO) betrug 0,1055 g oder 17,42%.

Polarisation.

0,25 g des bei 100° getrockneten Barytsalzes wurden in Wasser zu 25 cc. gelöst und im Uebrigen wie bei Ammoniak verfahren.

Die Ablenkung betrug $0,092^\circ$ nach rechts, daraus berechnet sich die spec. Drehung desselben zu

$$\frac{0,092 \cdot 25}{1 \cdot 0,25} = + 9,2^\circ.$$

Dass die Drehung des Barytsalzes hier weniger von der ursprünglichen Drehung des Gummis abweicht, findet darin seine Erklärung, dass die von geringen Mengen Zucker verstärkte Rechtsdrehung durch den hohen Aschen-gehalt des Barytsalzes, welcher wieder eine Verminderung der Drehung bewirkt, aufgehoben wird.

Somit ist auch hier anzunehmen, dass die Drehung der Säure derjenigen des Gummis ziemlich gleichkomme.

Werden die Ergebnisse der Untersuchungen über das Gummi des Galbanums zusammengefasst, so sind sie in Kürze folgende:

1. Das Gummi einzelner Galbanumsorten enthält, wie es scheint, geringe Mengen eines durch Reinigung nicht zu entfernenden Stickstoffkörpers. Aus einem Galbanum depuratum ist gleich ein stickstofffreies Gummi erhalten.
2. Das Gummi zeigt in Folge des Stickstoffkörpers einen wenig höheren Kohlen- und Wasserstoffgehalt als das stickstofffreie Gummi, welchem eine der Formel $n(2C^6H^{10}O^5. 1C^5H^8O^4)$ naheliegende procentische Zusammensetzung zukommt.
3. Die Lävulinsäurebildung kennzeichnet das Gummi als ein wahres Kohlehydrat.

4. Die spec. Drehung des Gummis beträgt $+ 7,295^\circ$. Das stickstofffreie Gummi ist stark rechtsdrehend $+ 146,535^\circ$.
5. Bei der Oxydation des Gummis mit Salpetersäure entsteht 29,38% Schleimsäure resp. 39,17% Galactose.
6. Bei der Oxydation des Gummis mit Salpetersäure kann keine nachweisbare Menge an Zuckersäure erhalten werden.
7. Bei der Destillation des Gummis mit verdünnter Salzsäure bildet sich 9,18% Furfurol resp. 16,3% Arabinose.
8. Bei der Hydrolyse des Gummis mit verdünnten Säuren treten 2 resp. 3 Zuckerarten und eine Säure auf, die eine dieser Zuckerarten ist Galactose, die andere Arabinose und die dritte eine sehr schwach rechts- resp. linksdrehende Zuckerart.

Die Gründe für diese Annahme sind die schon bei Ammoniak angeführten.

Von der Säure gilt dasselbe.

Ueber das Gummi der Myrrha*).

III. Theil.

Geschichtliches.

Die Literatur der Myrrha, des Gummiharzes von Balsamodendron Ehrenbergianum Berg, B. Myrrha Nees und anderen aus Arabien und der Somaliküste Afrikas stammenden Burseraceen, ist umfangreicher als die des Ammoniaks und Galbanums.

Die ersten Untersuchungen, welche mehr die procentische Zusammensetzung der Myrrha betrafen, sind von Brandes¹⁾, Braconnot²⁾, Bonastre³⁾ und Pelletier⁴⁾ ausgeführt.

Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Bestandtheile studirten Ruickholdt⁵⁾ und Brückner⁶⁾. Ersterer fand 40,818% in Alcohol unlöslichen Rückstand, welchen er als Arabin bezeichnete. Nach Brückner betrug der in Alcohol unlösliche Antheil der Myrrha 67,75%; er hielt ihn für ein Gemenge von Arabin und Pflanzenschleim.

Die Ergebnisse Köhler's⁷⁾, welche wesentlich die chemische Kenntniss der Myrrha erweitert haben, werden an bezüglicher Stelle neben den meinigen wiedergegeben werden.

*) Die Untersuchungen über dieses Gummi sind unabhängig von der Arbeit Köhler's⁷⁾, welche mir erst nach Abschluss meiner Prüfungen bekannt wurde, ausgeführt.

1) Brandes, Almanach 1819. S. 125.

2) Journal d. Pharm. (2) 15. S. 288.

3) Buchner's Repert. 34. S. 293.

4) Dulk's Pharmacopöe.

5) Archiv d. Pharm. (2) 41. S. 1.

6) Buchner's Repert. 16. S. 76.

7) Chem. Centr. Bt. 1890. Bd. II. S. 62; Arch. d. Pharm. 228. S. 291.

Gewinnung und Reinigung des Gummis.

Ein grösseres Quantum Myrrhengummi, welches als Rückstand des alcoholischen Auszuges einer Myrrha electa erhalten war, wurde mir durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dragendorff zu Theil und sei es mir erlaubt, an dieser Stelle herzlich dafür zu danken.

Dieses Gummi diente hauptsächlich als Material meiner Untersuchungen.

Das Gummi wurde ebenfalls wie das des Ammoniaks dargestellt und gereinigt. Dasselbe fiel aus wässriger, salzsäurehaltiger Lösung durch Alcohol, nicht wie das Gummi aus Ammoniak und Galbanum in zähen Fasern, sondern direct als hellbraunes Pulver.

Ogleich die Reinigung wiederholt wurde, so konnte das Gummi nicht stickstofffrei erhalten werden.

Köhler¹⁾ ist es gelungen das Gummi durch Alcoholfällung stickstoff- und aschefrei zu gewinnen.

Wie weiter nach dem Verhalten des Gummis gegen Reagentien nachgewiesen wird, ist der im Gummi anzutreffende Stickstoffkörper wohl eine Eiweisssubstanz, welche sich mit dem Gummi in chemischer Bindung befindet.

Der Stickstoffgehalt des Gummis belief sich zu 2,27%, was gegen 14% an Eiweisssubstanz betragen würde.

Dieser Nachweis findet auch in den Untersuchungen O. Sullivan's²⁾ eine Bestätigung, der in dem Geddagummi ebenfalls eine stickstoffhaltige Substanz angetroffen hat, welche er als an Gummisäure gebunden ansieht. Es ist ihm gelungen durch fractionirte Fällung mit Alcohol den Stickstoffkörper vom Gummi zu trennen.

In dieser Hinsicht wurden auch von mir Versuche angestellt, doch liess sich durch fractionirte Fällung mit Alcohol eine Trennung des Stickstoffkörpers vom Gummi nicht erreichen.

Den Aschengehalt auf dialytischem Wege zu verringern, erwies sich auch hier als nicht lohnend.

Infolgedessen wurde von einer weiteren Reinigung abgesehen und das Gummi über Schwefelsäure getrocknet.

Eigenschaften des Gummis.

Das Gummi bildet ein hellbraunes, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver.

1) l. c.

2) Chem. Centr. Bl. 1892: S. 137.

In kaltem wie in heissem Wasser ist es fast unlöslich, indem es darin nur aufquillt; leichter ist es in alkalihaltigem Wasser löslich, und erfordert zur vollständigen Lösung einen Zusatz von c. 16% Natronhydrat.

Bei 100° getrocknet verliert es 7,41% Wasser.

Beim Veraschen hinterbleibt 4,17% Rückstand; dieser ist aus kohlensaurem Kalk, Magnesia, Kali, Eisenoxyd, Kieselsäure, Spuren von Schwefel- und Phosphorsäure zusammengesetzt. Der Kalkgehalt beträgt 1,82% des Gummis oder 43,645% der Asche.

Nach dem Verpuffen des Gummis mit der doppelten Menge eines Gemisches aus Soda und Salpeter liess sich 0,42% Schwefel nachweisen.

Mit einer 2% neutralen Gummilösung wurden dieselben Reactionen wie bei Ammoniak angestellt.

Das Verhalten gegen die Reagentien war das gleiche. Ausserdem wurden mit derselben Lösung in Hinsicht auf den Stickstoffkörper folgende Reactionen vorgenommen:

Essigsäure + Ferrocyankalium — keine Veränderung.
Millon's Reagens — keine Veränderung.

Kupfervitriol + Aetzkali — schwache violette Fällung.
Kupferacetat — ohne Einwirkung, nach längerem Stehen geringe Fällung.

Carbolsäure in Alcohol — ohne Einwirkung.

Metaphosphorsäure — ohne Einwirkung.

Goldchlorid — ohne Einwirkung.

Zuckerhaltige, alcoholische Quecksilberchloridlösung — ohne Einwirkung.

Almén'sche¹⁾ Lösung + Kochsalzlösung — nach längerem Stehen schwache Fällung.

Durch Kochen der 2% Gummilösung mit überschüssiger Natronlauge wurde die Flüssigkeit stark getrübt, diese Trübung konnte durch Ansäuern mit Essigsäure aufgehoben werden und trat nach Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung mit Almén'scher Lösung ein reichlicher, röthlich gefärbter, flockiger Niederschlag auf. Dieser wurde abfiltrirt, getrocknet und nach Lassaigne auf Stickstoff geprüft: er erwies sich stark stickstoffhaltig.

1) Liborius. Beitr. zur quant. Eiweissbestimmung, Inaug.-Dissert. 1871. S. 52. (20. Tannin werden in 400 cc. 85% Alcohol gelöst, 75 cc. Eisessig hinzugefügt und auf 1000 cc. verdünnt).

Um zu erfahren, ob die Fällung der stickstoffhaltigen Substanz eine vollständige ist, wurde der Versuch mit einer grösseren Gummimenge wiederholt.

Das Gummi wurde in natronhaltigem Wasser gelöst, mit überschüssiger Natronlauge einige Minuten gekocht, die Trübung mit Essigsäure aufgehoben und darauf mit Kochsalzlösung und Almén'scher Lösung versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, getrocknet und nach Lassaigne auf Stickstoff geprüft: letzterer war auch hier in grösserer Menge anzutreffen.

In dem trocknen Rückstande des eingedampften Filtrats konnte kein Stickstoff nachgewiesen werden.

Es lässt sich somit nach dem Kochen des Gummis mit überschüssiger, verdünnter Natronlösung der stickstoffhaltige Körper durch Gerbsäure und Kochsalz in essigsaurer Lösung vollständig vom Gummi trennen.

Aus dem Gerbsäureniederschlage liess sich die Gerbsäure durch Extrahiren mit Alcohol nicht gänzlich entfernen.

Dass der Stickstoffkörper amidischer Natur sei, ist mir nicht wahrscheinlich. Er gab mit Natronlauge destillirt, kein alkalisches Destillat; auch konnte ein Geruch von substituirtem Ammoniak nicht wahrgenommen werden. Beim Erwärmen der Gummilösung mit alcoholischer Kalilauge und Chloroform trat kein Isonitrilgeruch auf. Ausserdem kann das Verhalten gegen Goldchlorid, Quecksilberchlorid, etc. angeführt werden.

Zu vermuthen ist, dass dieser in Wasser unlösliche, leicht aber in alkalihaltigem Wasser lösliche Stickstoffkörper eine dem Glutenfibrin oder Gliadin nahestehende Eiweisssubstanz sei.

A n a l y s e n .

Kohlen-Wasserstoffbestimmungen des Gummis.

Diese wurden mit vorgelegter Kupferspirale und Kupferoxyd im Sauerstoffstrome vorgenommen.

Bei der Berechnung des Gummis auf aschefreie Substanz habe ich mich des Factors 2,51% bedient, gleich dem Procentsatze der kohlenäurefreien Asche, und wurde zur gefundenen Kohlenäuremenge 1,66% des zur Analyse angewandten Gummis an von der Asche zurückgehaltener Kohlenäure hinzuaddirt.

Bei 100° getrocknet verlor das Gummi 7,41% Wasser.

I. 0,2666 g asche- und wasserfreie Substanz ergaben 0,4502 g CO² und 0,158 g H²O.

II. 0,3205 g asche- und wasserfreie Substanz ergaben 0,5401 g CO² und 0,18 g H²O.

III. 0,2832 g asche- und wasserfreie Substanz ergaben 0,4797 g CO² und 0,162 g H²O.

Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl.

I. 1,002 g. Gummi, gleich 0,886 g asche- und wasserfreie Substanz, erforderten 15,3 cc. $\frac{1}{10}$ n. Schwefelsäure = 0,02142 g oder 2,42% N.

II. 1,032 g. Gummi, gleich 0,9125 g asche- und wasserfreie Substanz, erforderten 13,9 cc. $\frac{1}{10}$ n. Schwefelsäure = 0,01946 g oder 2,13% N.

III. 1,045 g Gummi, gleich 0,924 g asche- und wasserfreie Substanz, erforderten 15,85 cc. $\frac{1}{10}$ n. Schwefelsäure = 0,0222 g oder 2,40% N.

Stickstoffbestimmung nach Will-Varrentrapp-Arnold.

I. 1,0765 g Gummi, gleich 0,9518 g asche- und wasserfreie Substanz, erforderten 14,4 cc. $\frac{1}{10}$ n. Schwefelsäure = 0,02016 g oder 2,12% N.

Nach Köhler¹⁾ hat das Gummi die Zusammensetzung C⁶H¹⁰O⁵.

G e f u n d e n :

	I.	II.	III.	IV.	im Mittel.	Atom- gewichts	Verhältnis- zahlen.
C =	46,05%	45,96%	46,20%	—	46,07%	: 12 =	3,84 = 24.
H =	6,58%	6,24%	6,36%	—	6,39%	: 1 =	6,39 = 40.
N =	2,42%	2,13%	2,40%	2,12%	2,27%	: 14 =	0,16 = 1.
O =	—	—	—	—	45,27%	: 16 =	2,83 = 18.

Demnach käme dem stickstoffhaltigen Gummi etwa die Formel n (C²⁴H⁴⁰NO¹⁸) zu.

Polarisation des Gummis.

I. 0,2545 g über Schwefelsäure getrocknetes Gummi, gleich 0,2439 g aschefreie Substanz, wurden mit Hilfe von Natronlauge in Wasser zu 25 cc. gelöst. Die Lösung wurde ins 100 mm. Rohr des J. C. H. App. filtrirt und die Ablenkung beobachtet.

1) l. c.

Dieselbe betrug $0,14^\circ$ nach rechts, daraus berechnet sich die spec. Drehung des Gummis zu

$$\frac{0,14 \cdot 25}{1 \cdot 0,2439} = + 14,35^\circ.$$

II. 0,256 g Gummi, gleich 0,2453 g aschefreie Substanz, wurden ebenfalls unter Natronhydratzusatz in Wasser zu 25 cc. gelöst etc.

Die Ablenkung betrug $0,165^\circ$ nach rechts, daraus berechnet sich die spec. Drehung des Gummis zu

$$\frac{0,165 \cdot 25}{1 \cdot 0,2453} = + 16,82$$

Im Mittel beträgt die spec. Drehung des Gummis $+ 15,585^\circ$. Die Drehung blieb in saurer wie in neutraler Lösung dieselbe.

Eine Mehr- resp. Wenigerdrehung des Gummis konnte nicht beobachtet werden.

Köhler¹⁾ fand die Drehung des Gummis zu $+ 29,84^\circ$.

Lävulinsäurebildung,

Reaction aller wahren Kohlenhydrate.

Die Prüfung des Gummis auf Lävulinsäure wurde wie bei Ammoniak ausgeführt.

An Huminsubstanz wurden 17 % des angewandten Gummis erhalten.

Die Ausbeute an Silberlävulat betrug 5,2 %.

Bei der Silberbestimmung ergaben 0,192 Silberlävulat 0,094 g Silber.

Berechnet: 48,43 % Silber. Gefunden: 48,96 % Silber.

Köhler²⁾, der ebenfalls dieses Gummi auf Lävulinsäure geprüft hat, fand im Lävulat 47,95 % Silber.

Schleimsäurebildung,

Reaction und quantitative Bestimmung der Galactose.

Die Prüfung des Gummis auf Schleimsäurebildung geschah wie bei Ammoniak.

I. 2,46 g Gummi, gleich 2,167 g asche- und wasserfreie Substanz, ergaben bei der Oxydation mit Salpetersäure 0,317 g oder 14,63 % Rückstand.

1) Arch. d. Pharm. 228, S. 291.

2) l. c.

II. 2,53 g Gummi, gleich 2,2287 g asche- und wasserfreie Substanz, ergaben bei der Oxydation mit Salpetersäure 0,3445 g oder 15,46 % Rückstand.

Der durch Umkrystallisiren gereinigte und bei 100° getrocknete Rückstand schmolz bei $314,5^\circ$ C. (uncorr.)

Bei der Kohlen-Wasserstoffbestimmung ergaben 0,28725 g der bei 100° getrockneten Substanz 0,356 g CO_2 und 0,1245 g H_2O .

Berechnet für:

$\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^8$

C = 34,285 %

H = 4,76 %

O = 60,95 %

Gefunden:

33,80 %

4,815 %

—

Aus den Analysen, dem Schmelzpunkte und den Eigenschaften des Rückstandes geht hervor, dass der bei der Oxydation des Gummis mit Salpetersäure getrocknete Rückstand „Schleimsäure“ ist.

Somit giebt das Gummi bei der Oxydation mit Salpetersäure im Mittel 15,045 % Schleimsäure, entsprechend 20,06 % Galactose.

Köhler¹⁾ fand bei der Oxydation des Gummis mit Salpetersäure 13,66 und 12,1 % Schleimsäure. Letztere schmolz bei $212-213^\circ$ C.

Vergleicht man die aus den drei Gummis erhaltenen Werthe für Schleimsäure, so ist ersichtlich, dass die aus dem Ammoniak- und Galbanumgummi gewonnene Schleimsäuremenge annähernd die gleiche ist, während die aus dem Myrrhengummi erhaltene Menge gegen die Hälfte der beiden anderen beträgt.

Furfurolbildung,

Reaction und quantitative Bestimmung auf Pentosen.

I. 3,942 g Gummi, gleich 3,4725 g asche- und wasserfreie Substanz, wurden mit Salzsäure destillirt etc.

Das Destillat wurde auf 250 cc. gebracht.

10 cc. der Hydrazinlösung entsprachen 0,010844 g Furfurol.

10 cc. des Destillates erforderten 12,8 cc. Hydrazinlösung, gleich 0,01388 g Furfurol.

$10 : 250 = 0,01388 : x$; $x = 0,347$ g Furfurol.

$3,4725 : 0,347 = 100 : x$; $x = 9,99\%$ Furfurol.

$55,3 : 9,99 = 100 : x$; $x = 18,065\%$ Pentose.

1) l. c.

II. 4,017 g Gummi, gleich 3,5386 g asche- und wasserfreie Substanz, wurden mit Salzsäure destillirt etc.

Das Destillat wurde auf 250 cc. gebracht.

10 cc. Hydrazinlösung entsprachen 0,010844 g Furfurol.

10 cc. des Destillates erforderten 12,2 cc. Hydrazinlösung, gleich 0,01323 g Furfurol.

$10 : 250 = 0,01323 : x$; $x = 0,33075$ g Furfurol.

$3,5386 : 0,33075 = 100 : x$; $x = 9,35\%$ Furfurol.

$55,3 : 9,35 = 100 : x$; $x = 16,91\%$ Pentose.

Im Mittel giebt das Gummi bei der Destillation mit Salzsäure 9,67% Furfurol, resp. 17,49% Pentose.

Köhler¹⁾, der das Myrrhengummi ebenfalls auf Furfurolbildung geprüft hat, erhielt im Mittel 2,6% Furfuramid, entsprechend 13,04% Arabinose²⁾.

Alle drei Gummi geben bei der Destillation mit Salzsäure annähernd die gleiche Menge an Furfurol.

Behandlung des Gummis mit verdünnter Schwefelsäure.

Die hydrolytischen Versuche mit dem Gummi wurden in derselben Weise wie bei Ammoniak vorgenommen.

Die Resultate seien hier in übersichtlicher Form wiedergegeben.

Zeitdauer.	Substanz.	Asche- u. wasserfreie Substanz	Unlöslicher Rückstand.	Löslicher Rückst. (Gummi).	Zucker.	Löslich. Rückstand (Gummi) in pCt.	Zucker in pCt.
1/2 St.	0,993 g	0,8747 g	0,003 g = 0,34 %	0,7743 g	0,1037 g	88,52 %	11,85 %
1 "	1,018 g	0,8967 g	0,0045 g = 0,50 %	0,7867 g	0,1143 g	87,73 %	12,75 %
2 "	1,00 g	0,8809 g	0,0085 g = 0,96 %	0,7774 g	0,129 g	88,25 %	14,64 %
3 "	0,987 g	0,8694 g	0,0045 g = 0,52 %	0,75 g	0,154 g	86,27 %	17,71 %
4 "	1,008 g	0,8879 g	0,011 g = 1,24 %	0,762 g	0,1515 g	84,58 %	17,06 %
5 "	1,009 g	0,8893 g	0,012 g = 1,35 %	0,7622 g	0,1389 g	85,71 %	15,62 %
7 "	0,9995 g	0,8804 g	0,0113 g = 1,28 %	0,7405 g	0,1333 g	84,11 %	15,14 %

Es gelten auch hier die bei Ammoniak angeführten Gesichtspunkte.

1) l. c.

2) Nach Stone (Ber. d. d. ch. Ges. 23. S. 2574.) hat Arabinose = 19,93% Furfuramid geliefert.

Die Abspaltung an Zucker ist aus diesem Gummi eine relativ geringe, was wol der grösseren Widerstandsfähigkeit des Gummis gegen 1 1/4% Schwefelsäure zuzuschreiben ist.

Infolgedessen wurden Kochungen des Gummis mit concentrirter Schwefelsäure resp. mit verdünnter Salzsäure angestellt.

Versuch mit 4% Schwefelsäure.

1,0 g Gummi, 0,8809 g asche- und wasserfreie Substanz, wurden in einer Allihn'schen Druckflasche mit 150 cc. 4% Schwefelsäure bei einer Temperatur von 85–90° C. (bei höherer Temperatur wirkte die 4% Schwefelsäure zerstörend) 8 Stunden hindurch erwärmt. Es hatte eine reichliche Abscheidung von Huminsubstanz stattgefunden. Die erhitzte Gummilösung wurde filtrirt, neutralisirt, das Filtrat auf 100 cc. eingengt und der Zucker mit Fehlingscher Lösung titirt.

12 cc. Zuckerlösung reducirten 5 cc. Fehlingscher Lösung, oder obige 0,8809 g Gummi enthielten nach der Hydrolyse 0,2083 g oder 23,65% Zucker.

$12 : 100 = 0,025 : x$; $x = 0,2083$ g oder 23,65% Zucker.

Versuch mit 2,285% Salzsäure.

1,5 g Gummi, gleich 1,32135 g asche- und wasserfreie Substanz, wurden über der Gasflamme mit 10 cc. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,125 und 90 cc. Wasser im Kolben mit Steigrohr 4 Stunden in gelindem Kochen erhalten. Darauf wurde die Lösung neutralisirt, filtrirt, das Filtrat auf 100 cc. eingengt und der Zucker mit Fehlingscher Lösung titirt.

5,15 cc. Zuckerlösung reducirten 5 cc. Fehlingscher Lösung, oder obige 1,32135 g Gummi enthielten nach der Hydrolyse 0,4854 g oder 36,66% Zucker.

$5,15 : 0,025 = 100 : x$; $x = 0,4854$ g oder 36,66% Zucker.

Demnach wirkt 2,285% Salzsäure viel energischer als 4% Schwefelsäure. Da aber aus der Zucker-Gummilösung die Entfernung der Salzsäure viel schwieriger, als die der Schwefelsäure ist, so wurde bei der Gewinnung der Zucker nur letztere angewandt.

Zuckersäurebildung,

Reaction auf Dextrose und Dextrosengruppen.

Bei der Prüfung des Gummis auf Zuckersäure wurde in den Einzelheiten des Arbeitens ganz wie bei Ammoniak verfahren, indem 5 g Gummi mit 30 cc. Salpeter-

säure vom spec. Gewicht 1,15 übergossen, die Salpetersäure vorsichtig abgedampft und die abgeschiedene Schleimsäure abfiltrirt wurden. Das Filtrat wurde mit kohlen-saurem Kali neutralisirt, bis zum Syrup abgedampft, mit Essigsäure schwach angesäuert und bei Seite gestellt. Der Syrup war hier zu einem Krystallbrei erstarrt. Er wurde auf eine Thonplatte gestrichen und der Rückstand nach Entfernung der Mutterlauge durch mehrmaliges Umkrystallisiren von Salpeter und oxalsaurem Kali befreit. Es wurde an krystallinischem Rückstand der, wie es sich später erwies, saures zuckersaures Kali war, 0,115 g gewonnen. Dasselbe wurde zur Herstellung des Silbersalzes in wenig Wasser, dem etwas Ammoniakflüssigkeit zugesetzt war, gelöst, neutralisirt und mit conc. Silbernitratlösung versetzt. Das Silbersalz fiel in Flocken aus, dieses wurde ausgewaschen und an einem dunklen Orte über Schwefelsäure getrocknet.

Bei der Silberbestimmung ergaben 0,152 g zuckersaures Silber 0,078 g oder 51,315 % Silber. (Berechnet: 50,94 % Silber).

Köhler¹⁾, der aus Myrrhengummi ebenfalls schon Zuckersäure erhalten hat, fand im zuckersauren Silber 50,4 und 51,0 % Silber.

Verzuckerung des Gummis.

114 g Gummi, c. 100 g asche- und wasserfreie Substanz, wurden unter Zusatz von 16 g Natron in Wasser gelöst, mit 65 g conc. Schwefelsäure versetzt und zu 1500 cc. verdünnt. Die Lösung, welche gegen 6,67 % Gummi und 3 % Schwefelsäure enthielt, wurde im Kolben mit Steigrohr gleich einer 12 stündigen Hydrolyse bei 100° unterworfen.

Die heisse Zucker-Gummilösung zeigte einen deutlichen Furfurolgeruch. Sie war hellbraun gefärbt und liess einen reichlichen Bodensatz von Huminsubstanz unterscheiden.

Es wurden derselben ebenfalls 25 cc. entnommen, die Schwefelsäure durch Baryumcarbonat entfernt, das Filtrat auf 25 cc. eingeeengt und in ihnen der Zucker mit Fehlingscher Lösung titirt.

0,9 cc. dieses Filtrates reducirten 5 cc. Fehlingscher Lösung, oder der gebildete Zucker betrug nach 12 stündiger Hydrolyse 41,67 g oder 41,67 % des angewandten Gummis.

$0,9 : 0,25 = 1500 : x$; $x = 41,67$ g oder 41,67 % Zucker.

1) l. c.

Durch weiteres Kochen der 12 Stunden erhitzten Lösung konnte ein grösserer Zuckergehalt nicht erreicht werden, denn es wurde durch die zerstörende Wirkung der Schwefelsäure mehr Zucker zersetzt als neugebildet.

Darauf wurde die Flüssigkeit filtrirt, die Schwefelsäure durch Baryumcarbonat, von welchem auch hier mehr als das Doppelte der berechneten Menge verbraucht wurde, entfernt und das Filtrat bis zum Syrup abgedampft.

Der Syrup war dunkelbraun gefärbt und wurde wie bei Ammoniak durch abwechselndes Behandeln mit Alcohol und Thierkohle gereinigt.

Es hinterblieb nach mehrmaliger Reinigung ein in warmem 90° Alcohol löslicher, dunkelbraungefärbter Syrup, der durch Behandeln mit Thierkohle nicht weiter entfärbt werden konnte.

Zur Entfärbung event. Entfernung des Gummis und der Huminsubstanz wurde er mit Bleiessig behandelt, wodurch ein reichlicher Niederschlag entstand, der nach vollständigem Absetzen abfiltrirt wurde. Aus dem Filtrat wurde das überschüssige Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas und Abfiltriren des Schwefelbleis entfernt.

Nach dieser Operation resultirte eine fast farblose Zuckerlösung, die bei vorsichtigem Abdampfen einen gelbgefärbten Syrup hinterliess.

Der so gewonnene, gelb gefärbte Syrup wurde der Krystallisation überlassen.

Erst nach dreimonatlichem Stehen konnten einige grössere Säulen und eine geringe Menge von Krystallnadeln erhalten werden, welche sich bei näherer Prüfung als Galactose erwiesen. Sie reducirten Fehlingsche Lösung und lieferten, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, Schleimsäure.

Die Pentosenreaction gaben sie nicht.

Köhler¹⁾ hat aus dem Zuckersyrup keine Krystallabscheidungen erhalten.

Da sich nach längerem Stehen keine Krystalle mehr abschieden, so wurde der Syrup in Arbeit genommen.

Er enthielt 24,2 % Feuchtigkeit.

1,0 g des über Schwefelsäure aufbewahrten Syrups wurde in Wasser zu 50 cc. gelöst und der Zucker mit Fehlingscher Lösung titirt.

2,3 cc. dieser Lösung reducirten 5 cc. Fehlingscher Lösung, oder obige 1,0 g Syrup enthielten 0,5435 g oder 54,35 % Zucker.

$2,3 : 50 = 0,025 : x$; $x = 0,5435$ g oder 54,35 % Zucker.

1) l. c.

Mit dem Rest dieser Zuckerlösung wurde das 200 mm. Rohr des J. C. H. App. gefüllt und die Ablenkung beobachtet.

Dieselbe betrug $1,3^{\circ}$ nach rechts, daraus berechnet sich die spec. Drehung des Zuckers

$$\text{zu } \frac{1,3 \cdot 50}{2 \cdot 0,5434} + 59,8^{\circ}.$$

Der durch Hydrolyse aus dem Myrrhengummi gewonnene Syrup zeigt eine nur um einige Grade differierende, höhere Drehung als der aus Ammoniak- und Galbanumgummi gewonnene.

Hierauf wurde zur Phenylhydrazinverbindung des Zuckers übergegangen, indem 2 g Syrup mit 2 g salzsaurem Phenylhydrazin, 3 g essigsauerm Natron und 20 cc. Wasser auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Nach e. einer halben Stunde schieden sich ölige, dunkelbraune, bald fest werdende Tröpfchen ab, die nach dem Erkalten der $1\frac{1}{2}$ Stunden erwärmten Mischung eine schmierige, dunkelbraune Masse bildeten. Letztere wurde getrennt, in heissem 96° Alcohol gelöst, durch Wasser ausgefällt, abfiltrirt und getrocknet.

Das Osazon bildete ein amorphes, dunkelbraunes Pulver, welches, bei 100° getrocknet, unter schnellem Erhitzen bei 176° C. (uncorr.) schmolz.

Der Schmelzpunkt entspricht keinem der Osazone der von mir nachgewiesenen Zucker, deutet vielmehr auf ein Gemenge von Osazonen hin.

Mit der Phenylhydrazinverbindung wurde in derselben Weise wie Köhler²⁾, dem eine Trennung der Osazone gelungen ist, verfahren, doch konnte, obgleich das Gemisch anfangs mit kaltem, absolutem Alcohol, darauf mit heissem Wasser behandelt wurde, eine Trennung derselben nicht erreicht werden.

Prüfung der nach mehrstündiger Hydrolyse des Gummis mit verdünnter Schwefelsäure sich abspaltenden Säure.

Die nach 12stündiger Hydrolyse bei der Gewinnung der Zucker hinterbliebene Säure wurde wie bei Ammoniak gereinigt und obgleich hier nur qualitative Versuche mit derselben ausgeführt waren, so geht doch aus ihnen

2) l. c.

hervor: dass die Säure Fehling'sche Lösung reducirt und sich der Einwirkung einer 2 wie 4 % Schwefelsäure gegenüber recht widerstandsfähig verhält.

Ferner wurde auch hier eine Aschenbestimmung (BaO) und ein Polarisationsversuch mit dem Batytsalz dieser Säure, welches wie bei Ammoniak erhalten und gereinigt wurde, vorgenommen.

Aschenbestimmung.

0,551 g des bei 100° getrockneten Barytsalzes wurden wie bei Ammoniak verbrannt etc. Der Rückstand (BaO) betrug 0,0985 g oder 17,88 %.

Polarisation.

0,25 g des bei 100° getrockneten Barytsalzes wurden in Wasser zu 25 cc. gelöst und im Weiteren wie bei Ammoniak verfahren. Die Ablenkung betrug $0,176^{\circ}$ nach rechts, daraus berechnet sich die spec. Prüfung desselben

$$\text{zu } \frac{0,176 \cdot 25}{1 \cdot 0,25} = + 17,6^{\circ}.$$

Es ist auch hier aus den schon bei Galbanum angeführten Gründen anzunehmen, dass die Drehung der Säure derjenigen des ursprünglichen Gummis annähernd gleich sei.

Werden die Ergebnisse der Untersuchungen über das Gummi der Myrrha zusammengefasst, so sind sie in Kürze folgende:

1. Der in dem Gummi anzutreffende Stickstoffkörper ist mit dem Gummi in chemischer Bindung; er trägt, als Eiweisskörper betrachtet, gegen 14% des Gummis. Die Reactionen eines Eiweisskörpers zeigt er zunächst nicht, wohl aber nach dem Kochen mit überschüssiger Natronlauge. Er kann dann mit Almönscher Lösung vom Gummi vollständig getrennt werden.
2. Das Gummi hat eine der Formel $n C^{24}H^{40}NO^{18}$ naheliegende procentische Zusammensetzung.
3. Die Lävulinsäurebildung weist auf den Character eines wahren Kohlenhydrates oder eines Hexosengruppen enthaltenden Körpers hin.

4. Die Drehung des Gummis beträgt $+ 15,585^{\circ}$.
5. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es 15,045% Schleimsäure resp. 20,06% Galactose.
6. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert das Gummi Zuckersäure.
7. Bei der Destillation mit verdünnter Salzsäure entsteht 9,67% Furfurol resp. 17,49% Pentose.
8. Bei der Hydrolyse des Gummis mit verdünnten Säuren lässt sich eine geringe Menge einer in Säulen und Nadeln crystallisirenden Galactose, ein stark rechts drehender Syrup und eine Säure gewinnen.

Da aber die Reactionen die Gegenwart der Galactose, einer Pentose und der Dextrose angezeigt haben, so entstehen demnach bei der Hydrolyse des Gummis: I. Galactose, II. eine Pentose, III. Dextrose und IV. eine Säure.

Von der Säure gilt das diesbezüglich schon bei Ammoniak Gesagte.

Thesen.

1. Von den bis jetzt bekannten Methoden zur quantitativen Bestimmung der Pentosen in Vegetabilien ist die von Chalmot & Tollens, welche eine gewichtsanalytische Bestimmung des Furfurols vorschreibt, die empfehlenswertheste.
2. Bei der Stickstoffbestimmung der Phenyl-osazone ist die Will-Varrentrap-Arnold-sche Methode nicht wohl anwendbar.
3. Dem gesundheitsschädlichen Einflusse arsenhaltiger Tapeten, Zeuge etc. müsste mehr Aufmerksamkeit zugewandt werden.
4. Die Methode zur quantitativen Bestimmung der Schleimsäure, resp. der Galactose ist zur Zeit noch unvollkommen.
5. Die Erdmann'schen Schwimmer müssten in der Maassanalyse mehr Verwendung finden.
6. Das Phloroglucin-Salzsäurereagens eignet sich ganz vorzüglich zum Nachweis der Pentosen und ist es namentlich dem Anilinacetat vorzuziehen.