



Title	Über die quantitativen Bestimmung von Pentosan und Methylpentosan
Author(s)	OSHIMA, Kintaro; KONDO, Kinsuke
Citation	Journal of the College of Agriculture, Hokkaido Imperial University, Sapporo, Japan, 16(1), 13-71
Issue Date	1926-05-12
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/12586">http://hdl.handle.net/2115/12586</a>
Type	bulletin (article)
File Information	16(1)_p13-71.pdf



[Instructions for use](#)

# Über die quantitative Bestimmung von Pentosan und Methylpentosan.

von

**Kintaro Oshima und Kinsuke Kondo.**

---

Pentose und Methylpentose finden sich nicht nur im Pflanzenreiche als Pentosan und Methylpentosan oder als Bestandteile der Glukoside sehr weit verbreitet, sondern auch im Tierreiche als wichtige Bestandteile der Organe. Die Erforschung der chemischen Eigenschaften dieser Zucker ist uns Zuckerchemikern sehr interessant, da sie andere physiologisch-chemische Wirkungen als die Hexose-Kohlenhydrate haben. Deswegen ist es nicht nur sehr wichtig für die Nahrungsmittel- und Biochemie, diese beiden Zucker getrennt von anderen Kohlenhydraten bestimmen zu können, sondern auch für den Fortschritt der technischen und medizinischen Chemie.

Nun haben in Betreff einer solchen Bestimmungsmethode mehrere Forscher Untersuchungen angestellt und einige Vorschläge gemacht, aber allgemeiner angewendet wird wohl nur die Methode, welche Tollens und seine Schüler vorgeschlagen haben. Wie diese aber selbst schon berichtet haben, ist es keine ideale, sondern nur eine konventionelle Methode, die der Verbesserung durchaus bedürftig ist. Es haben sich denn auch viele mit solchen Verbesserungsversuchen beschäftigt, aber niemand konnte bis zum heutigen Tage eine allgemein anwendbare Methode vorschlagen. Wenn man die Arbeiten hierüber durchsieht, findet man überall, dass man zur Bestimmung von Pentose oder Pentosan die Menge von Furfurol bestimmt, welches aus Pentosan im Versuchsstoffe bei Destillation mit Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht, und dann daraus die Menge von Pentose oder Pentosan berechnet.

Nun sind W. E. Stone und B. Tollens (1) die ersten Forscher, welche die Entstehung von Furfurol aus Pentosen bei Destillation mit Säure erkannten und das Furfurol bestimmten. Sie bestimmten zuerst

20%iges Furfuramid aus Arabinose, 5–9%iges aus Gummisubstanzen usw. und berichteten, dass auch Xylose Furfurol liefern kann. H. J. Wheeler und B. Tollens (2) isolierten aus Buchen- und Tannen-Holz Xylose und bewiesen, indem sie sie mit Säure destillierten, dass Xylose auch wie Arabinose Furfurol liefern kann. E. W. Allen und B. Tollens (3) bestimmten aus Holz, Weizenstroh und Kirschgummi die Menge von Furfurol nach Desillation mit Säure. In jedem der obigen Experimenten bestimmte man Furfurol, welches aus dem Versuchsmaterial bei Destillation mit Salz- oder Schwefelsäure entsteht, als Furfuramid nach Behandlung mit Ammoniak, aber wegen der höheren Löslichkeit von Furfuramid wendet man diese Methode zur Bestimmung von Pentose nicht mehr an. A. Günther und B. Tollens (4) benutzten zur Bestimmung von Pentose ebenfalls, dass Furfurol aus Pentose entsteht; sie destillierten nämlich Pentose mit Salzsäure; das hierdurch erhaltene Destillat neutralisierten sie mit Natriumkohlensäure und machten es wieder schwach sauer mit Essigsäure, dann titrierten sie es mit normaler Essigsäure-Phenylhydrazin-Lösung, bestimmten daraus die Menge von Furfurol und rechneten sie in die Menge von Pentose um. Sie wählten zur Destillation Salzsäure, da, wenn man zur Destillation von Pentose Schwefelsäure gebraucht, die entstandene Menge von Furfurol nicht konstant wird. E. Fischer (5) hat ebenfalls schon berichtet, dass man Phenylhydrazin zum Nachweis von Furfurol gebrauchen kann. G. de Chalmot und B. Tollens (6) schlugen eine gravimetrische Methode zur Bestimmung von Pentose vor, indem sie Furfurolhydrazon nach Behandlung von Furfurol mit Phenylhydrazin wogen, um es dann in Pentose umzurechnen. Hingegen behauptete W. E. Stone (7), dass die obige volumetrische und gravimetrische Methode jede für sich Fehler hätten und modifizierte darum das obige A. Günther- und B. Tollens'sche Verfahren. Aber gegen seinen Vorschlag erhoben A. Günther, G. de Chalmot und B. Tollens (8) gleich Einwendungen, erklärten ihre Methode noch einmal und veröffentlichten ihre experimentell gefundenen Resultate in Bezug auf die Menge von Furfurol, welches aus Arabinose und Xylose entsteht. E. R. Flint und B. Tollens (9) untersuchten den Einfluss der Menge von Natriumchlorid, welches bei Neutralisation der Salzsäure durch Natriumkohlensäure entsteht, auf das Resultat bei den obigen Günther-, de Chalmot- und Tollens'schen Methoden, und zeigten, dass, obgleich Aceton und Laevulinsäure, aus anderen Kohlenhydraten bei der Destillation des Versuchsstoffes mit Salzsäure entstehen und an der Gewinnung sicherer Resultate nach der Titrier-Methode scheinbar

hindern könnten, man doch praktisch sichere Resultate nach der gravimetrischen Methode erhalten kann, da sich diese Abbauprodukte nicht mit Phenylhydrazin niederschlagen, und zeigten durch ihre Versuche die Faktoren, bei deren Kenntnis man die Menge von Arabinose, Xylose, Pentose und ihren Anhydriden aus Hydrazon umrechnen kann. de Chalmot, Flint und B. Tollens (10) schufen hierdurch eine Standard-Destillationsmethode, die noch jetzt angewandt wird. Mann und Tollens (11) berichten auch auf Grund vieler Experimente über die Faktoren, die zur Bestimmung der Menge von Pentose und Pentosan aus Furfurolyhydrazon dienen. Die oben genannte Forscher gebrauchten alle Hydrazin, um Furfurol zu bestimmen, Hotter (12) dagegen erprobte die Wirkung von Furfurol in Salzsäure von sp. g. 1,06 an Pyrogallol; diese benutzte er, um Pentose zu bestimmen, doch ist sein Verfahren nicht weiter angewandt worden, wegen der hierbei nötigen schweren komplementären Operationen. Counciler (13) schlug eine einfache Methode vor, durch die man Pentose nach Behandlung der Furfurol-Salzsäure-Lösung mit Phloroglucin bestimmen kann. Wahrscheinlich ist er der erste Forscher, der Phloroglucin anwandte, um Pentose zu bestimmen. Seitdem haben Tollens und Krüger (14), Welbel und Zeisel (15), Komers und Stift (16) oder Tollens und Rimbach (17) die obige Phloroglucin-Methode untersucht, und bestimmten damit jeder für sich die Faktoren, welche zur Berechnung der Menge von Furfurol, Pentose und Pentosan aus der von Furfurolphloroglucid nötig sind. E. Kröber (18) untersuchte die Eigenschaft von Furfurolphloroglucid und destillierte dann Arabinose und Xylose jedes für sich von 0,05 g. bis 0,30 g. nach der de Chalmot-, Flint- und Tollens'schen Methode; das dabei erhaltene Furfurol bestimmte er als Phloroglucid, und danach stellte er eine ausführliche Tabelle auf, mit deren Hilfe man die Menge von Arabinose, Xylose, Pentose und ihren Anhydriden aus dem Gewicht des Phloroglucides bestimmen kann. Er fügte aber hinzu, dass man, wenn man Furfurol, Pentose usw. nach seinen obigen Vorschriften bestimmt, nur ein angenähertes Resultat erhält, da sich bei der Destillation von Pflanzenstoffen im Destillat Stoffe wie z. B. Methylfurfurol bilden, welche sich im Salzsäure-Destillat ebenfalls mit Phloroglucin verbinden und Phloroglucid liefern. C. Neuberg und T. Wohlgemuth (19) wollten die Menge von mehreren Arabinosen in Urin mit Diphenylhydrazin bestimmen, und G. Grund (20) wollte die Kröber'sche Methode verbessern. Aber Tollens (21) teilte mit, nachdem er die Kröber'sche und Grund'sche Methode vergleichend untersucht hatte, dass die

Kröber'sche Methode in vielen Punkten besser ist als die andere, fügte jedoch hinzu, dass auch diese Methode nur eine konventionelle ist. Tollens (22) berichtete hierzu, dass bei Destillation von Natursubstanzen mit Salzsäure Furfurol nicht nur aus Pentose und Pentosan entsteht, sondern auch aus anderen Kohlenhydraten und dass sich Stoffe, die Methylfurfurol liefern können, vielfach in den Natursubstanzen finden; deswegen führt er uns die Notwendigkeit vor Augen, die Kröber'sche Methode früher oder später zu verbessern.

Hierauf wollten W. B. Ellett und B. Tollens (23) die Menge von Pentose und Methylpentose in Natursubstanzen einzeln folgendermassen bestimmen: Da Methylpentose oder Methylpentosan, wenn man sie im Versuchsstoffe mit Salzsäure destilliert, Methylfurfurol liefern, welches sich in Salzsäure mit Phloroglucin verbindet und niederschlägt, destillierten sie Rhamnose in verschiedenen Mengen nach der Kröber'schen Methode und wogen die Menge von Methylfurfurolphloroglucid, danach machten sie eine Tabelle, aus der man die Menge von Rhamnose und Rhamnosan aus der von Methylfurfurolphloroglucid finden kann, und schlugen eine Methode vor, welche es gestattet, beide Phloroglucide mit Alkohol einzeln zu bestimmen. Wahrscheinlich hat schon E. Votocěk (24) berichtet, dass Methylfurfurolphloroglucid in Alkohol leicht, Furfurolphloroglucid dagegen schwer löslich ist.

W. Mayer und B. Tollens (25) haben zur Bestimmung von Methylpentose ausser Rhamnose die weit verbreitete Fucose gewählt, wie Kröber zur Bestimmung von Pentose die am meisten verbreiteten Pentosen, nämlich Arabinose und Xylose wählte. Dabei behandelten sie Fucose ebenso wie Ellett und Tollens die Rhamnose und bestimmten die Menge von Methylfurfurolphloroglucid. Auf Grund ihrer Ergebnisse stellten sie nicht nur eine Tabelle auf, aus der man die Menge von Fucose und Fucosan aus der von Methylfurfurolphloroglucid finden kann, sondern auch unter Heranziehung der Ellett und Tollens'schen Tabelle eine weitere, aus der man die Menge von Methylpentose finden kann, wenn man die Sorten von Methylpentose im Versuchsstoffe nicht kennt.

K. H. Böddener und B. Tollens (26) erhitzen die zum Phloroglucin hinzugefügte Furfurol-Salzsäure-Lösung auf 80°–85°C, um den Niederschlag von Phloroglucid zu beschleunigen. Damit verbesserten sie in der Tat die Kröber'sche Methode, aber sie stellten keine entsprechenden Untersuchungen für Methylfurfurol an und setzten selbst hinzu, dass, wenn man Pentosan und Methylpentosan einzeln bestimmen

will, man sie nach den Kröber-, Ellett-, Mayer- und Tollens'schen Methoden einzeln bestimmen dürfe.

Als aber T. L. Wichers und B. Tollens (27) zu gleicher Zeit die Kröber'sche- und die Böddener- und Tollens'sche Methode verwandten, um die Menge von Pentosan in Pilzen zu bestimmen, erkannten sie, dass die erstere Methode genauere Resultate als die letztere zu liefern vermag. M. Ischida und B. Tollens (28) oder Haywood (29) haben die Ellett-, Mayer- und Tollens'sche Methode ergänzt, R. Jäger und E. Unger (30) berichten, dass, da sich Phloroglucin mit den Abbauprodukten der Hexose-Kohlenhydrate in Salzsäure verbindet und niederschlägt, Barbitursäure dagegen sich mit ihnen nicht verbindet, man Pentose oder Pentosan genauer bestimmen kann, wenn man Barbitursäure anstatt Phloroglucin verwendet. K. Fromhelz (31) hiess diesen Vorschlag gut und versuchte, damit Furfurol und Methylfurfurol in Salzsäure einzeln zu bestimmen, aber es gelang ihm nicht. Wahrscheinlich haben Conrad und Reinbach (32) schon die Kondensationsprodukte von Furfurol und Barbitursäure untersucht. Cross und Bevan (33) oder Jolles (34) schlugen noch eine weitere Titrier-Methode vor, womit man die Menge von Pentosan in Natursubstanzen schnell bestimmen kann, aber gegenwärtig wird die Methode, die Kröber, Ellett, Mayer und Tollens vorgeschlagen haben, noch immer am meisten gebraucht. Diese Methode möchten wir von jetzt an zur Vereinfachung der Schreibung die Tollens'sche nennen.

Viele Forscher hatten schon erkannt, dass gewisse Verbindungen entstehen, die sich mit Phloroglucin verbinden und Phloroglucid liefern können, wenn man Hexosen-Kohlenhydrate mit Salzsäure nach der Tollens'schen Methode destilliert. Wir denken zwar, dass man die Substanz, die mit Phloroglucin reagieren kann, weiter untersuchen muss; wenn wir jedoch synthetisch die Forschungsergebnisse von Ekenstein und Blanksma (35), Cunningham und Dorée (36), Yukawa (37), Oshima und Tadokoro (38) (40) oder Autoren (39) überdenken, scheint es kaum zweifelhaft, dass bei der Destillation der Hexose-Kohlenhydrate mit Salzsäure Oxymethylfurfurol und Furfurol entstehen. Wenn man die Natursubstanzen, die Pentosan, Methylpentosan und Hexose-Kohlenhydrate enthalten, mit Salzsäure destilliert, findet man in dem Destillat Furfurol, Methylfurfurol und Oxymethylfurfurol; wenn man nun Phloroglucin zu dem Destillat hinzufügt, entsteht ein Gemisch von Phlorogluciden der obigen Furfurole.

Bezüglich des Einflusses von Furfurol und anderen Abbauprodukten,

die aus Hexose-Kohlenhydraten entstehen können, auf die Resultate, ist zu bemerken, dass nicht nur Tollens und seine Schüler in ihren Berichten immer darauf zurückgekommen sind, sondern schon vorher Cunningham und Doreé oder Yukawa berichtet haben, dass, je mehr Hexose-Kohlenhydrate die Versuchsstoffe enthalten, desto mehr Fehler bei der Bestimmung der Pentosan- oder Methylpentosanmenge auftreten müssen, wenn wir sie nach der Tollens'schen Methode bestimmen wollen; Jäger und Unger oder Fromhelz machten daher schon den Versuch, zur Vermeidung dieser Fehler an Stelle des Phloroglucins Barbitursäure zu benutzen.

Wenn man einen Stoff in Natursubstanzen quantitativ bestimmen will, muss man ihn natürlich zuerst sorgfältig qualitativ nachweisen, besonders ist dies bei der Bestimmung von Pentosan und Methylpentosan zu verlangen. Überdies könnte man, wenn man der Tollens'schen Methode zu sehr vertraut und daher Pentosan und Methylpentosan in Natursubstanzen gleich ohne sorgsamem vorherigen Nachweis bestimmen will, vielleicht sogar die Existenz von Methylpentosan im Versuchsstoffe fälschlich annehmen oder bezweifeln.

Selbst wenn man Methylpentosan im Versuchsstoffe zuerst nach der Oshima- und Tollens'schen Methode qualitativ nachweisen will, dürfte es für einen hierin weniger bewanderten Forscher schwer sein, Methylfurfurol, welches aus Methylpentosan entsteht, und Oxymethylfurfurol, welches aus Hexose-Kohlenhydraten entsteht, deutlich zu unterscheiden.

Auch ist die Tollens'sche Methode sozusagen nur eine konventionelle.

Aus diesen Gründen haben die Autoren schon die Oshima- und Tollens'sche Methode verbessert, Methylpentosan in den Natursubstanzen, die auch Hexose-Kohlenhydrate enthalten, qualitativ sicher nachzuweisen. Ebenso haben wir uns die Aufgabe gestellt, die nicht ideale Tollens'sche Methode, Pentosan und Methylpentosan in dem Untersuchungsstoffe genau zu bestimmen, zu verbessern.

Schon früher wollten viele Forscher die Tollens'sche Methode verbessern und kritisierten, ob man mit ihr ein genaues Resultat erhalten kann. Sie alle dachten, dass Furfurole, welche aus Hexose-Kohlenhydraten entstehen, die Genauigkeit der Ergebnisse beeinträchtigen können, da diese Furfurole wie die, welche aus Pentosan und Methylpentosan entstehen, sich mit Phloroglucin in der Salzsäure verbinden und niederschlagen können. Sie behaupteten auch; dass, wenn man verhältnismässig wenig in warmem Alkohol lösliches Phloroglucid

aus Versuchsstoffen mit grossem Gehalt an Hexose-Kohlenhydraten bestimmt, man dieses nicht ohne weiteres als Methylfurfurolphloroglucid ansehen kann, da sowohl Methylfurfurol-als auch Oxymethylfurfurolphloroglucide in warmem Alkohol löslich sind.

Über diesen Punkt haben schon Tollens und seine Schüler Betrachtungen angestellt. Überdies haben mehrere Forscher Phloroglucid, welches etwa 1% Pentosan im Versuchsstoffe entspricht, aus Hexose-Kohlenhydraten bestimmt.

Wenn wir die diesbezüglichen Arbeiten durchsehen, zeigt sich, dass die Verfasser nicht vorsichtig genug nach der Tollens'schen Methode experimentiert haben, und sie dann daraushin verbessern oder kritisieren wollten. Deswegen war ihre Beweisführung auch nicht richtig. Wir experimentierten nun, um diese Unzulänglichkeiten zu ergänzen und dadurch die Tollens'sche Methode zu verbessern, wie wir im folgenden beschreiben werden.

Die gegenwärtig als Tollens'- oder Kröber'sche Methode bekannte Destillationsoperation zur Bestimmung von Pentosan und Methylpentosan wurde zuerst von de Chalmot, Flint und Tollens ausgearbeitet, und zwar besteht sie hauptsächlich in folgendem:

Man setzt auf einen dreibeinigen Ständer eine Eisen-Pfanne mit Ros'schem Metall (Blei 1, Zinn 1 und Antimon 2), und in diese eine 250-350 c. c. Destillationsflasche, welche mit Gummi zugepfropft wird und aus der zwei Glasrohre zu einer Hahn'schen Pipette und einem Kühler führen.

Zum Abkühlen mag man den Liebig'schen Kühler etwas schräg setzen. Dann tut man 3-5 g. Versuchsstoff in diese Flasche und giesst 100 c. c. Salzsäure von sp. g. 1,06 hinzu. Dann erhitzt man die Pfanne und destilliert 30 c. c. in 10-15 Minuten, dabei ist die Temperatur der Metallegierung etwa 160° C. Jedesmal, wenn 30 c. c. destilliert sind, fügt man dasselbe Volum Salzsäure von sp. g. 1,06 mit der Hahn'schen Pipette wieder hinzu und destilliert fort bis das Destillat mit Essigsäure angefeuchtetem Papier nicht mehr kirsch rot färbt. Das tritt ein, wann 400 c. c. destilliert sind.

Wenn wir die obigen Operationen durchgehn, müssen wir zu der Annahme kommen, dass wir verschiedene Resultate erhalten, je nachdem, ob wir zu der Destillation eine 250 c. c. oder 350 c. c.-Flasche verwenden. Denn wenn wir in 10 Minuten 30 c. c. destillieren, müssen wir dabei eine andere Destillationstemperatur haben, als wenn in 15 Minuten dieeselbe Menge destillieren. Es ist klar, dass diese verschiedenen

Destillations-Bedingungen einen Einfluss auf die Menge des destillierten Stoffes ausüben. Um diese Beziehung experimentell zu klären, stellten wir folgende Versuche an:

Wir benutzten eine 350 c. c. Flasche und nahmen von Arabinose 0,2 g., von Fucose 0,1 g., destillierten nach der beschriebenen Methode und bestimmten dann die Menge des Phloroglucids.

Die Pfanne war aus vernickeltem Kupfer. Nach Hinzufügung des Phloroglucins filtrierten wir das Destillat im Verlaufe von 17–18 Stunden mit einem Gooch'schen Tiegel, wuschen es mit Wasser, trocknete und wogen.

Ergebnis:

I. In 15 Minuten sind 30 c.c. destilliert.	Gewicht vom Phloroglucid aus 400 c.c. Destillat. g.
Arabinose 0,2 g. ... ..	0,1682
„ ... ..	0,1696
Durchschnitt ... ..	0,1689
Fucose 0,1 g. ... ..	0,0364
„ ... ..	0,0346
Durchschnitt ... ..	0,0355
II. In 10 Minuten sind 30 c.c. destilliert.	
Arabinose 0,2 g. ... ..	0,1756
„ ... ..	0,1764
Durchschnitt ... ..	0,1760
Fucose 0,1 g. ... ..	0,0408
„ ... ..	0,0404
Durchschnitt ... ..	0,0406

Aus diesem Resultate können wir erkennen, dass uns verschiedene Destillationsgeschwindigkeit oder-Temperatur verschiedene Mengen des destillierten Stoffes erhalten lässt. Wenn wir nämlich in 10 Minuten 30 c. c. destillieren, können wir nicht nur im ganzen eine grössere Menge von Furfurol erhalten, sondern wir vermögen auch die Destillationszeit, in welcher man dieselbe Menge destillieren kann, zu verkürzen. In anderen Worten, wenn die Destillations-Temperatur bis zu einer gewissen Grenze erhöht wird, werden sich die destillierten Stoffe auch vermehren. Dieser Sachverhalt liegt nicht nur bei Arabinose und Fucose, sondern auch bei Xylose, Rhamnose oder im allgemeinen bei Pentose und Methylpentose vor. Letzten Endes hat die Höhe der Heiztemperatur, nämlich die Destillationsgeschwindigkeit einen Einfluss auf die

Entstehungsmenge des Furfurols. Deswegen müssen wir bei dieser Operation ein bestimmtes Volum in einer bestimmten Zeit vorsichtig destillieren, um ein genaues Resultat zu erhalten. Da es aber praktisch schwer ist, in 10 Minuten genaue 30 c. c. zu destillieren, wollen wir, um trotzdem ein genaues Resultat zu erhalten und auch die Destillationszeit zu verkürzen, in 8–10 Minuten je 30 c. c., jedenfalls im ganzen in 30 Minuten je 100 c. c. destillieren. Wenn man ganz streng experimentieren will, muss man in 9 Minuten je 30 c. c. destillieren, und in diesem Fall ist die Temperatur der Metallegierung etwa 180° C.

Wenn man eine 250 c. c. Flasche bei der Destillation des Versuchsstoffes mit Salzsäure verwendet, schäumt letztere zu sehr. Infolgedessen kann man kein genaues Resultat erhalten, deswegen wollen wir zu dieser Operation lieber eine 350 c. c. Flasche benutzen.

Zunächst wollen wir untersuchen, ob man das ganze Furfurol aus Pentose, Methylpentose oder deren Anhydriden in 3–5 g. gewöhnlichen Versuchsstoffes durch Destillation darstellen kann oder nicht, wenn man die obige Operation benutzt.

Nun kannte man bis jetzt schon die Essigsäure-Anilin-Reaktion, um Furfurol einfach nachzuweisen, dieselbe oder Phloroglucin-Reaktion, um Methylfurfurol nachzuweisen. Wir haben jetzt diese letztere Reaktion noch verbessert. Wenn man nämlich zum Destillat dasselbe Volum konz. Salzsäure und etwas Phloroglucin-Salzsäure-Lösung hinzufügt, dann wird die Lösung orange-rot oder gelb gefärbt, auch wenn das Destillat nur sehr wenig Furfurol enthält.

Mit Hilfe dieser Reaktionen untersuchten wir nun, bis zu welchem Volum des nach der beschriebenen Methode erhaltenen Destillates noch Furfurol aus Xylose und Fucose entsteht. Das Resultat ist wie folgt:

Essigsäure-Anilin-Reaktion	Verbesserte Phloroglucin-Reaktion
Xylose 0,2 g. negativ nach dem 300 c.c. Destillat	{ negativ nach dem 1200 c.c. Destillat
Fucose 0,1 g. ... ..	{ negativ nach dem 1300 c.c. Destillat
Xylose 0,1 g. } negativ nach dem 270 c.c. Destillat	{ negativ nach dem 1600 c.c. Destillat
Fucose 0,1 g. }	

Hieraus ersehen wir, dass nach dem Destillat von 400 c. c. allmählich immer weniger Furfurol destilliert. Wir wandten hierbei nicht die Essigsäure-Anilin-Reaktion an, um Methylfurfurol nachzuweisen, da sie für Methylfurfurol nicht empfindlich ist. Wir experimentierten auch

mit Anilin-Alkohol, Milchsäure-Anilin und Anilin anstatt des Essigsäure-Anilins, aber wir fanden, dass das letztere am besten brauchbar ist.

Um nun festzustellen, wieviel Furfurol in den Experimenten mit Arabinose und Fucose noch nach dem 400-sten c. c. destilliert, fügten wir zunächst zu den folgenden 200 c. c., also zum Destillat zwischen 400 und 600 c. c. Phloroglucin hinzu, filtrierten es im Verlaufe von 20 Stunden, wuschen es mit Wasser und wogen, um zu erkennen, ob das Furfurol, welches, nachdem die Essigsäure-Anilin-Reaktion beim Destillate negativ geworden ist, noch destilliert, sich mit Phloroglucin verbindet und niederschlägt oder nicht.

I. In je 15 Minuten sind		Im Destillat von 400 c.c.	
30 c.c. destilliert		bis 600 c.c.	
		g.	
Arabinose	0,2 g. ... ..	0,0016	
"	" ... ..	0,0010	
Durchschnitt	... ..	0,0013	
Fucose	0,1 g. ... ..	0,0022	
"	" ... ..	0,0026	
Durchschnitt	... ..	0,0024	

  

II. In je 10 Minuten sind		Im Destillat von 400 c.c.	
30 c.c. destilliert		bis 600 c.c.	
		g.	
Arabinose	0,2 g. ... ..	0,0028	
"	" ... ..	0,0030	
Durchschnitt	... ..	0,0029	
Fucose	0,1 g. ... ..	0,0022	
"	" ... ..	0,0026	
Durchschnitt	... ..	0,0024	

Im obigen Experimente war also das Destillat nach 400 c. c. negativ für Essigsäure-Anilin-Reaktion, aber positiv für verbesserte Phloroglucin-Reaktion. Überdies ist es nach dem obigen Resultat klar, dass nach dem 400 c. c. Destillat auch nicht allzu wenig Furfurol destilliert.

Ferner destillierten wir auch 0,2 g. Xylose und 0,1 g. Fucose und zwar jede für sich bis 300 c. c., 400 c. c., 500 c. c., 600 c. c., und zu diesem Destillate fügten wir Salzsäure von sp. g. 1,06 bis 600 c. c. und dann Phloroglucin hinzu, und im Laufe von 17-18 Stunden filtrierten wir es, wuschen mit Wasser und wogen.

	Bis zu 300 c.c. g.	Bis zu 400 c.c. g.	Bis zu 500 c.c. g.	Bis zu 600 c.c. g.
Xylose 0,2 g....	0,1994	0,2022	0,2040	0,2051
Fucose 0,1 g....	0,0374	0,0410	0,0428	0,0440
Xylose 0,1 g.... } Fucose 0,1 g.... }	0,1424	0,1436	0,1482	0,1528

Hiernach ist es klar: Enthält der Versuchsstoff solche Mengen von Pentose, Methylpentose oder deren Anhydriden, wie bei den obigen Versuchen benutzt worden sind, und schliesst man die Destillation ab, nachdem die Essigsäure-Anilin-Reaktion negativ geworden ist, so enthält der Versuchsstoff noch die Muttersubstanzen des Furfurols, und wir können daher keine genauen Resultate erhalten.

Wir wollten nun noch genauer erkennen, bis zu welchem Volum man denn eigentlich destillieren muss, um praktisch das gesamte Furfurol herauszudestillieren.

Deshalb destillierten wir Xylose und Fucose je 1 g. jedes für sich bis 400 c. c., 500 c. c., 600 c. c. und 700 c. c., dann fügten wir zu diesem Destillat Salzsäure von 1,06 sp. g. bis je 700 c. c. und Phloroglucin hinzu, und wogen nach gewöhnlicher Methode. Aber das Destillat nach dem 600-sten c. c. war hierbei sehr schwach für verbesserte Phloroglucin-Reaktion.

	Bis zu 400 c.c. g.	Bis zu 500 c.c. g.	Bis zu 600 c.c. g.	Bis zu 700 c.c. g.
Xylose 0,1 g.... } Fucose 0,1 g.... }	0,1400	0,1422	0,1450	0,1452
„	0,1396	0,1430	0,1456	0,1454
Durchschnitt...	0,1398	0,1426	0,1453	0,1453

Aus diesem Resultat kann man erkennen, dass, wenn man in obigem Experiment den Versuchsstoff bis zu 600 c. c. destilliert, man das ganze Furfurol praktisch genau destilliert hat. Das Destillat nach 600 c. c. ist noch positiv für verbesserte Phloroglucin-Reaktion, doch aus seiner Färbung kann man folgern, dass sich das Furfurol mit Phloroglucin nicht mehr niederschlagen kann.

Das zu destillierende Volum ist natürlich von den Mengen der Muttersubstanzen des Furfurols abhängig. Wenn man nur eine kleine Menge von Versuchsstoff untersuchen will, kann man vielleicht bis zu 400 c. c., wie bei der Tollens'schen Methode, alles Furfurol aus dem

Untersuchungsmaterial herausdestillieren. Doch die Entstehungsmenge von Furfurol wird dann auch geringer, der Fehler relativ grösser. Deshalb soll man den Versuchsstoff bis zu 600 c. c. destillieren und dann das Nachdestillat durch verbesserte Phloroglucin-Reaktion auf Furfurol untersuchen. Wenn man Pentosan usw. aus 1-3 g. Naturstoff bestimmen will, darf man nach unserer Überzeugung die obige Operation anwenden.

In dieser Weise haben wir jetzt Destillationsapparat und-methode verbessert und die Furfurolmenge bestimmt. Sodann stellten wir uns die Frage:

Wenn wir eine Natursubstanz mit Salzsäure destillieren wollen, eine wie grosse Menge von Phloroglucid-bildenden Stoffen können aus den im Versuchsstoffe befindlichen Hexose-Kohlenhydraten entstehen.

Aus der Antwort kann man ersehen, ob die Hexose-Kohlenhydrate im Versuchsstoffe einen Einfluss auf das Resultat haben können.

Es ist schon gezeigt, dass, wenn man Hexose-Kohlenhydrate mit Salzsäure destilliert, aus ihnen Stoffe entstehen, welche sich mit Phloroglucin verbinden und dadurch Phloroglucid liefern können. Nicht wenige Forscher haben auch dessen Menge bestimmt. Auch wir haben je 1 g. der folgenden Zucker (hergestellt in Darmstadt, Merck) nach obiger Methode bis zu 500 c. c. destilliert, und Furfurol als Phloroglucid nach gewöhnlicher Methode bestimmt. Die Resultate sind folgende:

TABELLE I.

Kohlenhydrat	gewogenes Phloroglucid g.
Dextrose	0,0192
Galaktose	0,0114
Rohrzucker	0,0165
Milchzucker	0,0097
Maltose	0,0190
Mannose	0,0174
Inulin	0,0104
Stärke	0,0148
Zellulose	0,0216

Nach unserer Untersuchung (39) sind die Substanzen, die mit Phloroglucin reagieren können, Furfurol und Oxymethylfurfurol. Es ist nun nicht selten, dass sich in 1-3 g. Naturstoff eine Menge von Hexose-Kohlenhydraten, welche der obigen Zucker entspricht oder noch grösser ist, befindet. Deshalb vermögen wir vielleicht kein genaues Resultat zu

erhalten, wenn wir einen Versuchsstoff, der eine verhältnismässig grosse Menge an Hexose-Kohlenhydraten enthält, einmal destillieren, darin das Phloroglucid bestimmen und es dann in Pentose umrechnen; z. B. um einen speziellen Fall anzuführen, hätte man aus einem Stoffe, der überhaupt keine Pentose, Methylpentose, usw. enthält, verhältnismässig grosse Mengen von Pentose usw. bestimmen können. Überdies haben das Oxymethylfurfurol, welches dabei entsteht, und das Methylfurfurol, welches aus Methylpentose im Versuchsstoffe entsteht, sehr ähnliche chemische Eigenschaften. Deswegen war es schwer für uns, diese beiden quantitativ zu unterscheiden. Besonders für den Fall, dass ein Versuchsmaterial eine verhältnismässig grosse Menge von Stoffen, welche Oxymethylfurfurol liefern können, dagegen nur eine verhältnismässige kleine Menge von Stoffen, welche Methylfurfurol liefern können, enthält, können wir aus dem ersten Destillat Methylfurfurol getrennt nicht bestimmen. Denn nicht nur diese beiden Phloroglucide, sondern auch ein Teil des Furfurolphloroglucids sind in warmem Alkohol löslich.

Man muss daher das Oxymethylfurfurol in dem ersten Destillat sich zersetzen lassen, wenn man aus einem Stoffe, der Hexose-Kohlenhydrate enthält, Pentose, Methylpentose und deren Anhydride verhältnismässig genau einzeln bestimmen will. Wir haben nun schon erkannt, dass sich Oxymethylfurfurol, wenn man es in Salzsäure wieder destilliert, vollkommen zersetzt. Wir destillierten also nach der oben beschriebenen Methode je 1 g. der folgenden, sich oft in Naturstoffen findenden Kohlenhydrate bis zu 600 c. c., gossen dann 100 c. c. von jedem Destillat noch einmal in eine Destillierflasche und destillierten nach derselben Methode; jedesmal, wenn wir 30 c. c. destilliert hatten, fügten wir mit der Hahn'schen Pipette dasselbe Volum des ersten Destillates wieder hinzu, und wenn es uns ausgegangen war, fügten wir Salzsäure vom sp.-g. 1,06 hinzu und destillierten fortdauernd, bis wir 400 c. c. Destillat erhalten hatten. Darauf fügten wir zu dem so erhaltenen Destillate 20 c. c. Phloroglucin-Salzsäure-Lösung hinzu, filtrierten es im Verlaufe von 17-18 Stunden mit einem Gooch'schen Tiegel, wuschen es mit Wasser, trockneten und wogen.

Die Resultate sind folgende:

TABELLE 2.

Kohlenhydrate	gewogenes Phloroglucid g.
Dextrose	0,0020
Galaktose	0,0014
Rohrzucker	0,0040
Milchzucker	0,0043
Maltose	0,0038
Mannose	0,0038
Inulin	0,0042
Stärke	0,0034
Zellulose	0,0114

Wenn wir die Tabellen 1 und 2 vergleichen, zeigt sich dass sich wahrscheinlich in dem ersten Destillat der oben genannten Hexose-Kohlenhydrate eine verhältnismässig grosse Menge von Oxymethylfurfurol befindet. Bei der zweiten Destillation zersetzt es sich nicht nur vollkommen, sondern die Tabellen lehren auch, dass man aus dem zweiten Destillat eine weit geringere Menge von Phloroglucid als aus dem ersten erhält. Wenn man also einen Versuchsstoff, der ziemlich viel Hexose-Kohlenhydrate enthält, mit Salzsäure wieder destilliert, kann man Oxymethylfurfurol vollkommen zersetzen. Infolgedessen kann man nicht nur Methylfurfurol leicht einzeln bestimmen, sondern man kann auch den schlechten Einfluss der Hexose-Kohlenhydrate auf das Resultat durch diese oben mitgeteilte Methode vermindern.

Wenn wir sowohl die Menge von Pentose, als auch die von Methylpentose aus dem Naturstoffe genau bestimmen wollen, müssen wir also diesen zuerst mit Salzsäure nach unserer Methode zweimal destillieren, und dann Phloroglucid niederschlagen lassen.

Übrigens haben wir (39) schon berichtet, dass man Furfurol und Methylfurfurol ohne vollkommene Zersetzung wieder destillieren kann. Über die Befunde über Furfurol und Methylfurfurol nach der zweiten Destillation haben wir überhaupt schon etwas mitgeteilt, doch wollen wir noch eingehendere Untersuchungen anstellen.

Wir destillierten je 0,05 g. bis 0,1 g. Arabinose, Rhamnose und Fucose bis zu 600 c. c. nach der oben beschriebenen Methode und erhielten aus dem ersten und zweiten Destillat die in Tabelle 3 angegebenen Phloroglucidmengen.

TABELLE 3.

Zuckerart	Menge g.	Erhaltenes Gewicht von Phloroglucid.	
		Im ersten Destillat g.	Im zweiten Destillat g.
Arabinose	0,05	0,0428	0,0364
"	"	0,0422	0,0374
		Durchschnitt	0,0369
Fucose	0,05	0,0180	0,0130
"	"	0,0190	0,0130
		Durchschnitt	0,0130
Fucose	0,10	0,0440	0,0334
"	"	0,0446	0,0338
		Durchschnitt	0,0336
Rhamnose	0,05	0,0252	0,0170
"	"	0,0252	0,0178
		Durchschnitt	0,0174
Rhamnose	0,10	0,0574	0,0420
"	"	0,0576	0,0434
		Durchschnitt	0,0427

Aus Tabelle 3 können wir die bei der Wiederdestillation verlorenen Mengen von Furfurol und Methylfurfurol erkennen. Wir wollen jetzt noch Pentose und Methylpentose in verschiedenen Mengen nach unserer Methode wieder destillieren und das dabei erhaltene Furfurol und Methylfurfurol als Phloroglucid bestimmen. Wir wollen hier auch, ebenso wie Tollens und seine Schüler es taten, als Pentosen die weit verbreiteten Arabinose und Xylose und als Methylpentosen die ebenfalls weit verbreiteten Fucose und Rhamnose wählen. Zuerst lösten wir Phloroglucin in 20 c. c. Salzsäure vom spez. g. 1,06. Dann fügten wir es zum Destillat hinzu, filtrierten dieses im Verlaufe von 17-18 Stunden auf dem getrockneten und gewogenen Gooch'schen Tiegel mit gewaschenem Asbest mit Hilfe der Wasserpumpe. Den Phloroglucid-Rest in der Flasche behandelten wir mit dem Filtrat und wuschen das Phloroglucid vollkommen mit Wasser aus, bis das Filtrat kein Chlor mehr enthielt. Dann trockneten wir es 4 Stunden im Dampföfen (97° C.), kühlten und wogen es. Wenn wir Phloroglucid auf dem Tiegel mit Wasser vollkommen waschen wollen, müssen wir es 12 oder 15 mal mit etwa 150 c. c. Wasser waschen. Die Resultate sind die in Tabelle 4 eingetragen. Die benutzte Arabinose, Xylose, Rhamnose hat uns Prof. Dr. Hudson (Washington, U. S. A.) durch Prof. Dr. Komatsu freundlichst geschenkt, die Fucose stellte der Autor (Kondo) selbst aus *Pelvetia Wrightii*, Yendo dar.

TABELLE 4.

Zuckerart	Menge g.	Angewandte Menge von Phloroglucin g.	Gewogene Menge von Phloroglucid g.
Arabinose	0,05	0,05	0,0374
"	"	"	0,0374
"	"	"	0,0360
"	"	"	0,0370
"	"	"	0,0370
"	"	"	0,0366
"	"	"	0,0370
"	"	"	0,0368
		Durchschnitt	0,0369
Arabinose	0,10	0,10	0,0810
"	"	"	0,0806
"	"	"	0,0800
"	"	"	0,0800
"	"	"	0,0800
"	"	"	0,0800
"	"	"	0,0800
"	"	"	0,0800
		Durchschnitt	0,0802
Arabinose	0,10	0,20	0,1666
"	"	"	0,1668
"	"	"	0,1660
"	"	"	0,1662
"	"	"	0,1670
"	"	"	0,1674
"	"	"	0,1660
"	"	"	0,1664
		Durchschnitt	0,16655
Arabinose	0,25	0,25	0,2044
"	"	"	0,2046
"	"	"	0,2046
"	"	"	0,2048
		Durchschnitt	0,2046
Arabinose	0,30	0,30	0,2438
"	"	"	0,2446
"	"	"	0,2448
"	"	"	0,2436
		Durchschnitt	0,2442

TABELLE 4. (Fortsetzung).

Zuckerart	Menge g.	Angewandte Menge von Phloroglucin g.	Gewogene Menge von Phloroglucin g.
Xylose	0,05	0,05	0,0440
"	"	"	0,0440
"	"	"	0,0430
"	"	"	0,0440
"	"	"	0,0430
"	"	"	0,0430
"	"	"	0,0444
"	"	"	0,0430
		Durchschnitt	0,0437
Xylose	0,10	0,10	0,0934
"	"	"	0,0942
"	"	"	0,0948
"	"	"	0,0942
"	"	"	0,0938
"	"	"	0,0938
"	"	"	0,0936
"	"	"	0,0930
		Durchschnitt	0,0939
Xylose	0,20	0,22	0,1938
"	"	"	0,1938
"	"	"	0,1940
"	"	"	0,1940
"	"	"	0,1942
"	"	"	0,1936
"	"	"	0,1934
"	"	"	0,1934
		Durchschnitt	0,1939
Xylose	0,25	0,27	0,2430
"	"	"	0,2436
"	"	"	0,2434
"	"	"	0,2420
		Durchschnitt	0,2430
Xylose	0,30	0,32	0,2954
"	"	"	0,2936
"	"	"	0,2934
"	"	"	0,2940
		Durchschnitt	0,2941

TABELLE 4. (Fortsetzung).

Zuckerart	Menge g.	Angewandte Menge von Phloroglucin g.	Gewogene Menge von Phloroglucid g.
Fucose	0,05	0,05	0,0128
"	"	"	0,0130
"	"	"	0,0130
"	"	"	0,0130
"	"	"	0,0130
"	"	"	0,0130
"	"	"	0,0130
"	"	"	0,0132
		Durchschnitt	0,0130
Fucose	0,075	0,075	0,0232
"	"	"	0,0232
"	"	"	0,0234
"	"	"	0,0230
"	"	"	0,0234
"	"	"	0,0238
"	"	"	0,0230
"	"	"	0,0230
		Durchschnitt	0,02325
Fucose	0,10	0,10	0,0336
"	"	"	0,0334
"	"	"	0,0332
"	"	"	0,0336
"	"	"	0,0332
"	"	"	0,0334
"	"	"	0,0338
"	"	"	0,0336
		Durchschnitt	0,033475
Fucose	0,15	0,15	0,0494
"	"	"	0,0500
"	"	"	0,0500
"	"	"	0,0500
"	"	"	0,0520
"	"	"	0,0512
"	"	"	0,0514
"	"	"	0,0518
		Durchschnitt	0,050725

TABELLE 4. (Fortsetzung).

Zuckerart	Menge g.	Angewandte Menge von Phloroglucin g.	Gewogene Menge von Phloroglucid g.
Rhamnose	0,05	0,05	0,0172
„	„	„	0,0170
„	„	„	0,0178
„	„	„	0,0172
„	„	„	0,0174
„	„	„	0,0178
„	„	„	0,0172
„	„	„	0,0170
		Durchschnitt	0,017325
Rhamnose	0,10	0,10	0,0408
„	„	„	0,0420
„	„	„	0,0414
„	„	„	0,0414
„	„	„	0,0428
„	„	„	0,0432
„	„	„	0,0426
„	„	„	0,0434
		Durchschnitt	0,0422
Rhamnose	0,15	0,15	0,0672
„	„	„	0,0670
„	„	„	0,0676
„	„	„	0,0666
„	„	„	0,0666
„	„	„	0,0670
„	„	„	0,0666
„	„	„	0,0672
		Durchschnitt	0,066975

Wenn wir das obige Experiment mit 0,25 g. oder 0,30 g. Arabinose oder 0,15 g. Fucose ausführten, konnten wir, nachdem wir 600 c.c. erhalten hatten, bemerken, dass noch viel Furfurol oder Methylfurfurol überdestillierte. Deshalb können wir in diesen Fällen aus der Menge von Phloroglucid in Tabelle 4 das Furfurol oder Methylfurfurol, welches aus der angegebenen Menge Arabinose oder Fucose bei der Wiederdestillation entstehen kann, nicht berechnen. Genauer kann man sagen, dass die Zuckermengen, aus denen man Furfurol oder Methylfurfurol praktisch vollständig durch die Wiederdestillation gewinnen kann, in unseren experimentellen Grenzen folgende sind:

Arabinose 0,2 g. Xylose 0,3 g., Fucose 0,1 g. und Rhamose 0,15 g. Und jetzt wollen wir innerhalb dieser Grenzen die mittlere Menge des oben erhaltenen Phloroglucids angeben.

TABELLE 5.

Zuckerart	Menge g.	Zahl der Experimente	Die mittlere Menge des Phloroglucids g.
Arabinose	0,05	8	0,0369
	0,10	8	0,0802
	0,20	8	0,16655
Xylose	0,05	8	0,0437
	0,10	8	0,0939
	0,20	8	0,1939
	0,25	4	0,2430
	0,30	4	0,2941
Fucose	0,05	8	0,0130
	0,075	8	0,02325
	0,10	8	0,033475
Rhamnose	0,05	8	0,017325
	0,10	8	0,0422
	0,15	8	0,066975

Nachdem wir in den obigen Experimenten die Phloroglucin-Salzsäure-Lösung zum Destillat hinzugefügt hatten, filtrierten wir dieses bei Zimmertemperatur im Verlaufe von 17-18 Stunden. Wenn man die Farbe der verschiedenen Filtrate berücksichtigt, scheint es, dass sich in diesen Filtraten noch eine konstante Menge von Phloroglucid unabhängig von der Ausgangsmenge der verwandten Zucker als Rückstand befinden muss. Diese Hypothese wollen wir unseren weiteren Betrachtungen zu Grunde legen. Wir können zweitens vermuten, dass aus der doppelten Menge von Pentose die doppelte Phloroglucidmenge entsteht. Auf Grund dieser Annahmen können wir jetzt die Menge von Phloroglucid, die sich noch in dem Filtrat als Rückstand befindet, indirekt bestimmen.

Wenn wir die Mengen von Phloroglucid, die aus je 0,05 g. Arabinose und Xylose entstehen können, mit "a" mg. bzw. "a'" mg. und die, welche sich noch in dem Filtrat von 600 c. c. befinden, mit "x" mg. und "x'" mg. bezeichnen, können wir auf Grund obiger Resultate die folgenden Beobachtungsgleichungen aufstellen,

Im Falle von Arabinose

$$\begin{aligned} a &= 36,9 + x \quad \dots \dots \dots (1) \\ 2 a &= 80,2 + x \quad \dots \dots \dots (2) \\ 4 a &= 166,55 + x \quad \dots \dots \dots (3) \end{aligned}$$

Im Falle von Xylose

$$\begin{aligned} a' &= 43,7 + x' \quad \dots \dots \dots (4) \\ 2 a' &= 93,7 + x' \quad \dots \dots \dots (5) \\ 4 a' &= 193,9 + x' \quad \dots \dots \dots (6) \\ 5 a' &= 243,0 + x' \quad \dots \dots \dots (7) \\ 6 a' &= 294,1 + x' \quad \dots \dots \dots (8) \end{aligned}$$

Aber die Gleichungen 7 und 8 sind als mittleres Resultat aus 4 Experimenten abgeleitet, die anderen dagegen aus 8 Experimenten. Deshalb wollen wir den Gleichungen 7 und 8 das Gewicht  $\frac{1}{2}$ , den übrigen das Gewicht 1 erteilen. Da wir annehmen, dass diese Gleichungen auch mit der zweiten Hypothese, nämlich dass aus der doppelten Menge von Pentose die doppelte Phloroglucid-Menge entstehen kann, in Einklang stehen, wollen wir die Gewichte für jede Gleichung im umgekehrten Verhältnis zu der angewandten Menge von Pentose stehen lassen. Die so erhaltenen Gewichtskonditionsgleichungen sind folgende:

Im Falle von Arabinose

$$\begin{aligned} a &= 36,9 + x \quad \dots \dots \dots (1') \\ \frac{2}{\sqrt{2}} a &= \frac{1}{\sqrt{2}} (80,2 + x) \quad \dots \dots \dots (2') \\ \frac{4}{\sqrt{4}} a &= \frac{1}{\sqrt{4}} (166,55 + x) \dots \dots \dots (3') \end{aligned}$$

Im Falle von Xylose

$$\begin{aligned} a' &= 43,7 + x' \quad \dots \dots \dots (4') \\ \frac{2}{\sqrt{2}} a' &= \frac{1}{\sqrt{2}} (93,7 + x') \quad \dots \dots \dots (5') \\ \frac{4}{\sqrt{4}} a' &= \frac{1}{\sqrt{4}} (193,9 + x') \dots \dots \dots (6') \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{5}{\sqrt{5}} a' &= \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{5}} (243,0 + x') \dots \dots \dots (7') \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{6}{\sqrt{6}} a' &= \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{6}} (294,1 + x') \dots \dots \dots (8') \end{aligned}$$

Aus (1')-(3') und (4')-(8') machten wir Gewichtsnormal-Gleichungen wie folgt:

$$\left. \begin{array}{l} 7 a - 3 x = 2836,3 \dots \dots \dots (I) \\ - 3 a + \frac{7}{4} x = -1186,4\dots \dots (II) \end{array} \right\} \text{aus (1')-(3')}$$

$$\left. \begin{array}{l} 12,5 a' - 4 x' = 5998,5 \dots \dots \dots (III) \\ - 4 a' + \frac{116}{60} x' = -1878,35 \dots (IV) \end{array} \right\} \text{aus (4')-(8')}$$

Aus diesen Gleichungen konnten wir die Werte von a, a', X und X' als die folgen ermitteln:

$$x = 6,298 \text{ mg.}$$

$$a = 43,221 \text{ mg.}$$

$$x' = 6,298 \text{ mg.}$$

$$a' = 50,003 \text{ mg.}$$

Aus diesem Resultate können wir erkennen, dass die Menge von Furfurol-Phloroglucid, die sich noch in dem Filtrat von 600 c.c. als Rückstand befindet, im Fall der Arabinose und der Xylose unabhängig von der Ausgangsmenge immer gleich, nämlich X bezw. X' = 6,298 mg. ist.

Die Menge von Furfurolphloroglucid, welche aus je 0,05 g. Arabinose und Xylose entstehen kann, beträgt 43,221 mg. bezw. 50,003 mg.

Wir wollen nun noch die aus obigen Gleichungen berechnete Phloroglucidmenge mit der beobachteten vergleichen.

TABELLE 6.

Zucker	Angewandte Menge g.	Berechnete Menge mg.	Beobachtete Menge mg.	Differenz mg.
Arabinose	0,05	43,221 - 6,298 = 36,923	36,9	+0,023
„	0,10	2 × 43,221 - 6,298 = 80,144	80,2	-0,056
„	0,20	4 × 43,221 - 6,298 = 166,586	166,55	+0,036
Xylose	0,05	50,003 - 6,298 = 43,705	43,7	+0,005
„	0,10	2 × 50,003 - 6,298 = 93,708	93,9	+0,008
„	0,20	4 × 50,003 - 6,298 = 193,714	193,9	-0,186
„	0,25	5 × 50,003 - 6,298 = 243,717	243,0	+0,717
„	0,30	6 × 50,003 - 6,298 = 293,720	294,1	-0,380

Wenn wir ferner wie oben die Menge von Methylfurfurolphloroglucid, die aus je 0,05 g. Fucose und Rhamnose entstehen kann, mit "b" mg bezw.

„b'“ mg. und die, welche sich noch in dem Filtrat von 600 c. c. befindet, mit „y“ mg. bzw. „y'“ bezeichnen, können wir mit Hilfe von Tabelle 5 die folgenden Beobachtungsgleichungen aufstellen:

Im Falle von Fucose:

$$b - y - 13,0 = 0 \dots \dots \dots (9)$$

$$1,5 b - y - 23,25 = 0 \dots \dots \dots (10)$$

$$2 b - y - 33,475 = 0 \dots \dots \dots (11)$$

Im Falle von Rhamnose:

$$b' - y' - 17,325 = 0 \dots \dots \dots (12)$$

$$2 b' - y' - 42,200 = 0 \dots \dots \dots (13)$$

$$3 b' - y' - 66,975 = 0 \dots \dots \dots (14)$$

Diese Gleichungen alle begründen sich aus mittleren Resultaten von 8 mal ausgeführten Experimenten, deswegen dürfen die Gewichte für sie nur in umgekehrtem Verhältnis zu den angewandten Zuckermengen stehen. Diese Gewichtsbeobachtungsgleichungen sind die folgenden:

Im Falle von Fucose

$$b - y - 13,0 = 0 \dots \dots \dots (9')$$

$$\frac{1,5}{\sqrt{1,5}} b - \frac{1}{\sqrt{1,5}} y - \frac{1}{\sqrt{1,5}} (23,25) = 0 \dots \dots (10')$$

$$\frac{2}{\sqrt{2}} b - \frac{1}{\sqrt{2}} y - \frac{1}{\sqrt{2}} (33,475) = 0 \dots \dots (11')$$

Im Falle von Rhamnose:

$$b' - y' - 17,325 = 0 \dots \dots \dots (12')$$

$$\frac{2}{\sqrt{2}} b' - \frac{1}{\sqrt{2}} y' - \frac{1}{\sqrt{2}} (42,2) = 0 \dots \dots (13')$$

$$\frac{3}{\sqrt{3}} b' - \frac{1}{\sqrt{3}} y' - \frac{1}{\sqrt{3}} (66,975) = 0 \dots \dots (14')$$

Aus diesen Gleichungen machten wir die folgenden Gewichts-Normal-Gleichungen, aus denen wir die Werte von b, b', y und y' als die folgenden fanden:

Im Falle von Fucose:

$$4,5 b - 3 y = 69,725 \dots \dots \dots (V)$$

$$-3 b + \frac{13 y}{6} = -45,2375 \dots \dots \dots (VI)$$

Im Falle von Rhamnose:

$$6b' - 3y' = 126,5 \quad \dots \dots \dots \text{(VII)}$$

$$-3b' - \frac{11y'}{6} = -60,75 \quad \dots \dots \dots \text{(VIII)}$$

$$\left. \begin{array}{l} b = 20,456 \\ y = 7,476 \end{array} \right\} \text{aus (V) und (VI)}$$

$$\left. \begin{array}{l} b' = 24,833 \\ y' = 7,5 \end{array} \right\} \text{aus (VII) und (VIII)}$$

Nach diesen Resultaten ist die noch im Filtrat von 600 c. c. zurückbleibende Menge von Methylfurfuroolphloroglucide 7,476 mg. im Falle von Fucose und 7,5 mg. in dem von Rhamnose, deshalb darf man vermuten, dass  $(7,476 + 7,5) \div 2 = 7,488$  mg. in dem Filtrat von 600 c. c. zurückbleibt, wenn man Methylpentose allein mit Salzsäure destilliert. Man kann auch aus dem obigen sehen, dass je 0,05 g. Fucose und Rhamnose 20,456 mg bzw. 24,833 mg Methylfurfuroolphloroglucide liefern können. Unter dieser Voraussetzung wollen wir jetzt die aus den obigen Gleichungen berechnete Menge von Methylfurfuroolphloroglucid mit der beobachteten vergleichen.

TABELLE 7.

Zuckerart	Angewandte Menge g.	Berechnete Menge mg.	Beobachtete Menge mg.	Differenz mg.
Fucose	0,050	$20,456 - 7,488 = 12,968$	13,000	-0,032
„	0,075	$1,5 \times 20,456 - 7,488 = 23,296$	23,250	+0,046
„	0,120	$2 \times 20,456 - 7,488 = 33,424$	33,475	-0,051
Rhamnose	0,050	$24,833 - 7,488 = 17,345$	17,325	+0,020
„	0,100	$2 \times 24,833 - 7,488 = 42,178$	42,200	-0,022
„	0,150	$3 \times 24,833 - 7,488 = 67,011$	66,975	+0,036

Wenn wir Tabelle 6 und 7 durchsehen, erkennen wir leicht, dass die berechnete Menge und die beobachtete Menge von Phloroglucid aus Pentose und Methylpentose kaum gleich sind. Kurz, wenn man die in dem Filtrat von 600 c. c. zurückgebliebene Menge von Phloroglucid (6,298 mg. im Fall von Pentose und 7,488 mg. im Fall von Methylpentose), und die Menge von Phloroglucid, die aus 0,05 g. gewisser Zucker entstehen kann (43,221 mg. für Arabinose, 50,003 mg. für Xylose; 20,456 mg. für Fucose und 24,833 mg. für Rhamnose) ansieht, zeigt

sich, dass man Phloroglucid im Verhältnis der Ausgangsmengen der Zucker erhält, wenn diese die Grenzen 0,2 g. für Arabinose; 0,3 g. für Xylose; 0,1 g. für Fucose; 0,15 g. für Rhamnose nicht überschreitet. Deswegen können wir jetzt die Faktoren, die zur Berechnung der Menge von Arabinose, Xylose, Fucose und Rhamnose aus ihren Phlorogluciden dienen, angeben wie folgt:

	Faktoren	
für Arabinose ... ..	1,1569	(43,221 × x = 50)
„ Xylose... ..	0,99993	(50,003 × x' = 50)
„ Fucose... ..	2,4443	(20,456 × y = 50)
„ Rhamnose ... ..	2,01345	(24,833 × y' = 50)

Damit können wir die Formeln, die zur Berechnung einer Menge der oben genannten Zucker aus ihren beobachteten Phlorogluciden dienen, angeben wie folgt:

$$\begin{aligned}
 (a + 6,298) \times 1,1569 &= \text{Arabinose} \dots \dots \dots (\text{mg}) \\
 (a + 6,298) \times 0,99993 &= \text{Xylose} \dots \dots \dots (\text{mg}) \\
 (b + 7,488) \times 2,4443 &= \text{Fucose} \dots \dots \dots (\text{mg}) \\
 (b + 7,488) \times 2,01345 &= \text{Rhamnose} \dots \dots \dots (\text{mg})
 \end{aligned}$$

Hierbei bedeutet „a“ die beobachtete Menge von Furfurolphloroglucid in mg. und „b“ die entsprechende für Methylfurfurolphloroglucid.

Wir wollen, wie Kröber, Tollens und seine Schüler getan haben, zur Bestimmung von Pentose die weit verbreitete Arabinose und Xylose, und zur Bestimmung von Methylpentose die weit verbreitete Fucose und Rhamnose wählen und annehmen, dass sie sich in ganz gleichen Mengen im Naturstoffe befinden können; dann dürfen wir jetzt die Formeln, die zur Berechnung der Menge von Pentose und Methylpentose aus dem beobachteten Phloroglucid dienen, angeben wie folgt:

$$(a + 6,298) \times \frac{0,99993 + 1,1569}{2} = (a + 6,298) \times 1,0798 = \text{Pentose} \quad (\text{mg})$$

$$(b + 7,488) \times \frac{2,4443 + 2,01345}{2} = (b + 7,488) \times 2,228875 = \text{Methylpentose} \quad (\text{mg})$$

Wenn wir die Menge der Anhydride aus der von Arabinose, Xylose oder Pentose berechnen wollen, müssen wir die letztere mit dem Faktor „0,87996“ [C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (150,08) : C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (132,064) : 1 : 0,87996] multiplizieren. Derselbe Faktor für Rhamnosan aus Rhamnose ist „0,802142“ [(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O(182,112) : C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (146,08) : 1 : 0,802142)],

und derselbe für Fucosan aus Fucose ist "0,89016" [(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (164,104): C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (146,08)) :: 1:0,89016)], aus dem oben genannten Grunde ist derselbe dann für Methylpentosan aus Methylpentose "0,84615"

$$\left( = \frac{0,89016 \div 0,802142}{2} \right).$$

Schliesslich wollen wir jetzt noch der Bequemlichkeit wegen die Tabelle geben, die zur Bestimmung der Mengen der obengenannten Kohlenhydrate aus den beobachteten Mengen ihrer Phloroglucide dienen.

TABELLE 8.

Furfuro- Phloro- glucid mg.	Arabinose mg.	Araban mg.	Xylose mg.	Xylan mg.	Pentose mg.	Pentosan mg.
10	18,9	16,6	16,3	14,3	17,6	15,5
11	20,0	17,6	17,3	15,2	18,7	16,4
12	21,2	18,6	18,3	16,1	19,8	17,4
13	22,3	19,6	19,3	17,0	20,8	18,3
14	23,5	20,6	20,3	17,9	21,9	19,3
15	24,6	21,7	21,3	18,7	23,0	20,2
16	25,8	22,7	22,3	19,6	24,1	21,2
17	27,0	23,7	23,3	20,5	25,2	22,1
18	28,1	24,7	24,3	21,4	26,2	23,1
19	29,3	25,7	25,3	22,3	27,3	24,0
20	30,4	26,8	26,3	23,1	28,4	25,0
21	31,6	27,8	27,3	24,0	29,5	25,9
22	32,7	28,8	28,3	24,9	30,6	26,9
23	33,9	29,8	29,3	25,8	31,6	27,8
24	35,1	30,8	30,3	26,7	32,7	28,8
25	36,2	31,9	31,3	27,6	33,8	29,7
26	37,4	32,9	32,3	28,4	34,9	30,7
27	38,5	33,9	33,3	29,3	36,0	31,6
28	39,7	34,9	34,3	30,2	37,0	32,6
29	40,8	35,9	35,3	31,1	38,1	33,5
30	42,0	37,0	36,3	32,0	39,2	34,5
31	43,1	38,0	37,3	32,8	40,3	35,4
32	44,3	39,0	38,3	33,7	41,4	36,4
33	45,5	40,0	39,3	34,6	42,4	37,3
34	46,6	41,0	40,3	35,5	43,5	38,3
35	47,8	42,0	41,3	36,3	44,6	39,2
36	48,9	43,1	42,3	37,2	45,7	40,2
37	50,1	44,1	43,3	38,1	46,8	41,1
38	51,2	45,1	44,3	39,0	47,8	42,1
39	52,4	46,1	45,3	39,9	48,9	43,0
40	53,6	47,1	46,3	40,7	50,0	44,0
41	54,7	48,1	47,3	41,6	51,1	44,9
42	55,9	49,2	48,3	42,5	52,2	45,9
43	57,0	50,2	49,3	43,4	53,2	46,8
44	58,2	51,2	50,3	44,3	54,3	47,8
45	59,3	52,2	51,3	45,1	55,4	48,7
46	60,5	53,2	52,3	46,0	56,5	49,7
47	61,7	54,3	53,3	47,0	57,6	50,6
48	62,8	55,3	54,3	47,8	58,6	51,6
49	64,0	56,3	55,3	48,7	59,7	52,5
50	65,1	57,3	56,3	49,5	60,8	53,5
51	66,3	58,3	57,3	50,4	61,9	54,4

TABELLE 8. (Fortsetzung).

Furfurol- Phloro- glucid mg.	Arabinose mg.	Araban mg.	Xylose mg.	Xylan mg.	Pentose mg.	Pentosan mg.
52	67,4	59,3	58,3	51,3	63,0	55,4
53	68,6	60,4	59,3	52,2	64,0	56,3
54	69,8	61,4	60,3	53,1	65,1	57,3
55	70,9	62,4	61,3	54,0	66,2	58,2
56	72,1	63,4	62,3	54,8	67,3	59,2
57	73,2	64,4	63,3	55,7	68,4	60,1
58	74,4	65,4	64,3	56,6	69,4	61,1
59	75,5	66,4	65,3	57,5	70,5	62,0
60	76,7	67,4	66,3	58,3	71,6	63,0
61	77,9	68,5	67,3	59,2	72,7	64,0
62	79,0	69,5	68,3	60,1	73,8	64,9
63	80,2	70,5	69,3	61,0	74,8	65,8
64	81,3	71,6	70,3	61,9	75,9	66,8
65	82,5	72,6	71,3	62,7	77,0	67,7
66	83,6	73,6	72,3	63,6	78,1	68,7
67	84,8	74,6	73,3	64,5	79,2	69,6
68	86,0	75,6	74,3	65,4	80,2	70,6
69	87,1	76,7	75,3	66,3	81,3	71,5
70	88,3	77,7	76,3	67,1	82,4	72,5
71	89,4	78,7	77,3	68,0	83,5	73,4
72	90,6	79,7	78,3	68,9	84,6	74,4
73	91,7	80,7	79,3	69,8	85,6	75,3
74	92,9	81,7	80,3	70,7	86,7	76,3
75	94,1	82,8	81,3	71,5	87,8	77,2
76	95,2	83,8	82,3	72,4	88,9	78,2
77	96,4	84,8	83,3	73,3	90,0	79,1
78	97,5	85,8	84,3	74,2	91,0	80,1
79	98,7	86,8	85,3	75,1	92,1	81,0
80	99,8	87,9	86,3	76,0	93,2	82,0
81	101,0	88,9	87,3	76,8	94,3	82,9
82	102,2	89,9	88,3	77,7	95,4	83,9
83	103,3	90,9	89,3	78,6	96,4	84,8
84	104,5	91,9	90,3	79,5	97,5	85,8
85	105,6	92,9	91,3	80,3	98,6	86,7
86	106,8	94,0	92,3	81,2	99,7	87,7
87	108,0	95,0	93,3	82,1	100,8	88,6
88	109,1	96,0	94,3	83,0	101,8	89,6
89	110,2	97,0	95,3	83,9	102,9	90,5
90	111,4	98,0	96,3	84,7	104,0	91,5
91	112,5	99,0	97,3	85,6	105,1	92,4
92	113,7	100,1	88,3	86,5	106,2	93,4
93	114,9	101,1	99,3	87,4	107,2	94,3

Über die quantitative Bestimmung von Pentosan und Methylpentosan. 41.

TABELLE 8. (Fortsetzung).

Furfurol- Phloro- glucid mg.	Arabinose mg.	Araban mg.	Xylose mg.	Xylan mg.	Pentose mg.	Pentosan mg.
94	116,0	102,1	100,3	88,3	108,3	95,3
95	117,2	103,1	101,3	89,1	109,4	96,2
96	118,3	104,1	102,3	90,0	110,5	97,2
97	119,5	105,2	103,3	90,9	111,6	98,1
98	120,7	106,2	104,3	91,8	112,6	99,1
99	121,8	107,2	105,3	92,7	113,7	100,0
100	123,0	108,2	106,3	93,5	114,8	101,0
101	124,1	109,2	107,3	94,4	115,9	101,9
102	125,3	110,2	108,3	95,3	117,0	102,9
103	126,4	111,3	109,3	96,2	118,0	103,8
104	127,6	112,3	110,3	97,1	119,1	104,8
105	128,8	113,3	111,3	97,9	120,2	105,7
106	129,9	114,3	112,3	98,8	121,3	106,7
107	131,1	115,3	113,3	99,7	122,4	107,6
108	132,3	116,4	114,3	100,6	123,4	108,6
109	133,4	117,4	115,3	101,5	124,5	109,5
110	134,5	118,4	116,3	102,3	125,6	110,5
111	135,7	119,4	117,3	103,2	126,7	111,5
112	136,9	120,4	118,3	104,1	127,8	112,4
113	138,0	121,4	119,3	105,0	128,8	113,4
114	139,2	122,5	120,3	105,9	129,9	114,3
115	140,3	123,5	121,3	106,7	131,0	115,3
116	141,5	124,5	122,3	107,6	132,1	116,2
117	142,7	125,5	123,3	108,5	133,2	117,2
118	143,8	126,5	124,3	109,4	134,2	118,1
119	145,0	127,6	125,3	110,3	135,3	119,1
120	146,1	128,6	126,3	111,1	136,4	120,0
121	147,3	129,6	127,3	112,0	137,5	121,0
122	148,4	130,6	128,3	112,9	138,6	121,9
123	149,6	131,6	129,3	113,8	139,6	122,9
124	150,7	132,6	130,3	114,7	140,7	123,8
125	151,9	133,7	131,3	115,5	141,8	124,8
126	153,1	134,7	132,3	116,4	142,9	125,7
127	154,2	135,7	133,3	117,3	144,6	126,7
128	155,4	136,7	134,3	118,2	145,0	127,6
129	156,5	137,7	135,3	119,1	146,1	128,6
130	157,6	138,8	136,3	119,9	147,2	129,5
131	158,8	139,8	137,3	120,8	148,3	130,5
132	160,0	140,8	138,3	121,7	149,4	131,4
133	161,1	141,8	139,3	122,6	150,4	132,4
134	162,3	142,8	140,3	123,5	151,5	133,3
135	163,5	143,8	141,3	124,3	152,6	134,3

TABELLE 8. (Fortsetzung).

Furfurol- Phloro- glucid mg.	Arabinose mg.	Araban mg.	Xylose mg.	Xylan mg.	Pentose mg.	Pentosan mg.
136	164,6	144,9	142,3	125,2	153,7	135,2
137	165,8	145,9	143,3	126,1	154,8	136,2
138	166,9	146,9	144,3	127,0	155,8	137,1
139	168,1	147,9	145,3	127,9	156,9	138,1
140	169,3	148,9	146,3	128,7	158,0	139,0
141	170,4	149,9	147,3	129,6	159,1	140,0
142	171,6	151,0	148,3	130,5	160,1	140,9
143	172,7	152,0	149,3	131,4	161,2	141,9
144	173,9	153,0	150,3	132,3	162,3	142,8
145	175,0	154,0	151,3	133,1	163,4	143,8
146	176,2	155,0	152,3	134,0	164,5	144,7
147	177,3	156,1	153,3	134,9	165,5	145,7
148	178,5	157,1	154,3	135,8	166,6	146,6
149	179,7	158,1	155,3	236,7	167,7	147,6
150	180,8	159,1	156,3	137,5	168,8	148,5
151	182,0	160,1	157,3	138,4	169,9	149,5
152	183,1	161,1	158,3	139,3	170,9	150,4
153	184,3	162,2	159,3	140,2	172,0	151,4
154	185,4	163,2	160,3	141,1	173,1	152,3
155	186,6	164,2	161,3	142,0	174,2	153,3
156	187,8	165,2	162,3	143,0	175,3	154,2
157	189,0	166,2	163,3	143,7	176,3	155,2
158	190,1	167,3	164,3	144,0	177,4	156,1
159	191,2	168,3	165,3	145,5	178,5	157,1
160	192,4	169,3	166,3	146,3	179,6	158,0
161			167,3	147,2		
162			168,3	148,1		
163			169,3	149,0		
164			170,3	149,9		
165			171,3	150,7		
166			172,3	151,6		
167			173,3	152,5		
168			174,3	153,4		
169			175,3	154,3		
170			176,3	155,1		
171			177,3	156,0		
172			178,3	156,9		
173			179,3	157,8		
174			180,3	158,7		
175			181,3	159,5		
176			182,3	160,4		
177			183,3	161,3		

TABELLE 8. (Fortsetzung).

Furfuro- Phloro- glucid mg.	Arabinose mg.	Araban mg.	Xylose mg.	Xylan mg.	Pentose mg.	Pentosan mg.
178			184,3	152,2		
179			185,3	163,1		
180			186,3	163,9		
181			187,3	164,3		
182			188,3	165,7		
183			189,3	166,6		
184			190,3	167,5		
185			191,3	168,3		
186			192,3	169,2		
187			193,3	170,1		
188			194,3	171,0		
189			195,3	171,9		
190			196,3	172,7		
191			197,3	173,6		
192			198,3	174,5		
193			199,3	175,4		
194			200,3	176,3		
195			201,3	177,1		
196			202,3	178,0		
197			203,3	178,9		
198			204,3	179,8		
199			205,3	180,7		
200			206,3	181,5		
201			207,3	182,4		
202			208,3	183,3		
203			209,3	184,2		
204			210,3	185,1		
205			211,3	185,9		
206			212,3	186,8		
207			213,3	187,7		
208			214,3	188,6		
209			215,3	189,5		
210			216,3	190,3		
211			217,3	191,2		
212			218,3	192,1		
213			219,3	193,0		
214			220,3	193,9		
215			221,3	194,7		
216			222,3	195,6		
217			223,3	196,5		
218			224,3	197,4		
219			225,3	198,3		

TABELLE 8. (Fortsetzung).

Furfurol- Phloro- glucid mg.	Arabinose mg.	Araban mg.	Xylose mg.	Xylan mg.	Pentose mg.	Pentosan mg.
220			226,3	299,1		
221			227,3	200,0		
222			228,3	200,9		
223			229,3	201,8		
224			230,3	202,7		
225			231,3	203,6		
226			232,3	204,4		
227			233,3	205,3		
228			234,3	206,2		
229			235,3	207,1		
230			236,3	207,9		
231			237,3	208,8		
232			238,3	209,7		
233			239,3	210,6		
234			240,3	211,5		
235			241,3	212,3		
236			242,3	213,2		
237			243,3	214,1		
238			244,3	215,0		
239			245,3	215,9		
240			246,3	216,7		
241			247,3	217,6		
242			248,3	218,5		
243			249,3	219,4		
244			250,3	220,3		
245			251,3	221,1		
246			252,3	221,0		
247			253,3	222,9		
248			254,3	223,8		
249			255,3	224,7		
250			256,3	225,5		
251			257,3	226,4		
252			258,3	227,3		
253			259,3	228,2		
254			260,3	229,1		
255			261,3	229,9		
256			262,3	230,8		
257			263,3	231,7		
258			264,3	232,6		
259			265,3	233,5		
260			266,3	234,3		
261			267,3	235,2		

TABELLE 8. (Fortsetzung).

Furfurol- Phloro- glucid mg.	Arabinose mg.	Araban mg.	Xylose mg.	Xylan mg.	Pentose mg.	Pentosan mg.
262			268,3	236,1		
263			269,3	237,0		
264			270,3	237,9		
265			271,3	238,7		
266			272,3	239,6		
267			273,3	240,5		
268			274,3	241,4		
269			275,3	242,3		
270			276,3	243,1		
271			277,3	244,0		
272			278,3	244,9		
273			279,3	245,8		
274			280,3	246,7		
275			281,3	247,5		
276			282,3	248,4		
277			283,3	249,3		
278			284,3	250,2		
279			285,3	251,1		
280			286,3	251,9		
281			287,3	252,8		
282			288,3	253,7		
283			289,3	254,6		
284			290,3	255,5		
285			291,3	256,3		
286			292,3	257,2		
287			293,3	258,1		
288			294,3	259,0		
289			295,3	259,9		
290			296,3	260,7		
291			297,3	261,6		
292			298,3	262,5		
293			299,3	263,4		
294			300,3	264,3		
295			301,3	265,1		
296			302,3	266,0		
297			303,3	266,9		
298			304,3	267,8		
299			305,3	268,7		
300			306,3	269,5		

TABELLE 9.

Methyl- furfuro- phloro- glucid mg.	Fucose mg.	Fucosan mg.	Rhamnose mg.	Rhamno- san mg.	Methylpentose mg.	Methylpentosan mg.
5,0	30,52	27,17	25,14	20,17	27,83	23,67
5,5	31,75	28,26	26,15	20,98	28,95	24,62
6,0	32,97	29,35	27,16	21,78	30,06	25,57
6,5	34,19	30,43	28,16	22,59	31,18	26,51
7,0	35,41	31,52	29,17	23,40	32,29	27,46
7,5	36,64	32,61	30,18	24,21	33,41	28,41
8,0	37,86	33,70	31,18	25,01	34,52	29,36
8,5	39,09	34,78	32,19	25,82	35,64	30,30
9,0	40,30	35,87	33,20	26,63	36,75	31,25
9,5	41,53	36,96	34,20	27,44	37,87	32,20
10,0	42,75	38,05	35,21	28,24	38,98	33,15
10,5	43,97	39,14	36,22	29,05	40,10	34,10
11,0	45,19	40,22	37,22	29,86	41,21	35,04
11,5	46,42	41,31	38,23	30,67	42,33	35,99
12,0	47,63	42,40	39,24	31,47	43,44	36,94
12,5	48,86	43,49	40,25	32,28	44,56	37,89
13,0	50,08	44,57	41,25	33,09	45,67	38,83
13,5	51,31	45,66	42,26	33,90	46,79	39,78
14,0	52,52	46,75	43,26	34,70	47,90	40,73
14,5	53,75	47,84	44,27	35,51	49,02	41,68
15,0	54,97	48,93	45,28	36,32	50,13	42,63
15,5	56,20	50,01	46,29	37,13	51,25	43,57
16,0	57,41	51,10	47,29	37,93	52,36	44,52
16,5	58,64	52,19	48,30	38,74	53,48	45,57
17,0	59,86	53,28	49,31	39,55	54,59	46,42
17,5	61,09	54,36	50,31	40,36	55,71	47,36
18,0	62,30	55,45	51,32	41,16	56,82	48,31
18,5	63,53	56,54	52,33	41,97	57,94	49,26
19,0	64,74	57,63	53,33	42,78	59,05	50,21
19,5	65,97	58,72	54,34	43,58	60,17	50,16
20,0	67,19	59,80	55,35	44,39	61,28	52,10
20,5	68,41	60,89	56,35	45,20	62,40	53,05
21,0	69,63	61,98	57,36	46,01	63,51	54,00
21,5	70,85	63,07	58,37	46,82	64,63	54,95
22,0	72,08	64,16	59,37	47,62	65,74	55,89
22,5	73,30	65,24	60,38	48,43	66,86	56,84
23,0	74,52	66,33	61,39	49,24	67,97	57,79
23,5	75,74	67,42	62,39	50,05	69,09	58,74
24,0	76,97	68,51	63,40	50,85	70,20	59,68
24,5	78,19	69,60	64,41	51,66	71,32	60,63
25,0	79,41	70,68	65,41	52,47	72,43	61,58

*Über die quantitative Bestimmung von Pentosan und Methylpentosan. 47*

TABELLE 9. (Fortsetzung).

Methyl- furfurol- phloro- glucid mg.	Fucose mg.	Fucosan mg.	Rhamnose mg.	Rhamno- san mg.	Methylpentose mg.	Methylpentosan mg.
25,5	80,63	71,77	66,42	53,28	73,55	62,53
26,0	81,85	72,86	67,43	54,09	74,65	63,48
26,5	83,08	73,95	68,43	54,89	75,77	64,42
27,0	84,30	75,03	69,44	55,70	76,88	65,37
27,5	85,52	76,12	70,45	56,51	78,00	66,32
28,0	86,74	77,21	71,45	57,32	79,11	67,27
28,5	87,96	78,30	72,46	58,12	80,23	68,21
29,0	89,19	79,39	73,47	58,93	81,34	69,16
29,5	90,41	80,47	74,47	59,74	82,45	70,11
30,0	91,63	81,56	75,48	60,55	83,57	71,06
30,5	92,85	82,65	76,49	61,35	84,68	72,00
31,0	94,08	83,74	77,49	62,16	85,80	72,95
31,5	95,30	83,83	78,50	62,97	86,91	73,90
32,0	96,52	85,91	79,50	63,78	88,02	74,85
32,5	97,74	87,00	80,51	64,58	89,13	75,79
33,0	98,96	88,09	81,52	65,39	90,24	76,74
33,5	100,19	89,18	82,53	66,20	91,36	77,69

TABELLE 9. (Fortsetzung).

Methylfurfuro- phloroglucid	Rhamnose	Rhamnosan	Methylfurfuro- phloroglucid	Rhamnose	Rhamnosan
mg.	mg.	mg.	mg.	mg.	mg.
34,0	83,53	67,01	51,0	117,76	94,46
34,5	84,54	67,81	51,5	118,77	95,27
35,0	85,55	68,62	52,0	119,78	96,08
35,5	86,55	69,43	52,5	120,78	96,88
36,0	87,56	70,24	53,0	121,79	97,69
36,5	88,57	71,04	53,5	122,80	98,50
37,0	89,57	71,85	54,0	123,80	99,31
37,5	90,58	72,66	54,5	124,81	100,11
38,0	91,59	73,47	55,0	125,82	100,92
38,5	92,59	74,27	55,5	126,82	101,73
39,0	93,60	75,08	56,0	127,83	102,58
39,5	94,61	75,89	56,5	128,84	103,34
40,0	95,61	76,70	57,0	129,84	104,19
40,5	96,62	77,50	57,5	130,85	105,06
41,0	97,63	78,31	58,0	131,86	105,81
41,5	98,64	79,12	58,5	132,86	106,57
42,0	99,64	79,93	59,0	133,87	107,42
42,5	100,65	80,73	59,5	134,88	108,19
43,0	101,66	81,54	60,0	135,89	109,00
43,5	102,66	82,35	60,5	136,89	109,80
44,0	103,67	83,16	61,0	137,90	110,61
44,5	104,68	83,97	61,5	138,90	111,42
45,0	105,68	84,77	62,0	139,91	112,23
45,5	106,69	85,58	62,5	140,92	113,03
46,0	107,70	86,39	63,0	141,93	113,84
46,5	108,70	87,20	63,5	142,93	114,65
47,0	109,71	88,00	64,0	143,94	115,46
47,5	110,72	88,81	64,5	144,94	116,27
48,0	111,72	89,62	65,0	145,95	117,07
48,5	112,73	90,42	65,5	146,96	117,88
49,0	113,74	91,23	66,0	147,97	118,69
49,5	114,74	92,04	66,5	148,97	119,50
50,0	115,75	92,85	67,0	149,98	120,30
50,5	116,76	93,65			

Diese Tabellen können dazu dienen, Pentose oder Methylpentose jedes allein zu bestimmen.

Da wir beim Destillieren eines Naturstoffes Furfurol- und Methylfurfurolphloroglucid zusammen erhalten, müssen wir diese beiden Phlorogluclide trennen, um Pentose und Methylpentose einzeln bestimmen zu können.

Man kann dazu die verschiedene Löslichkeit von beiden in warmem Alkohol benutzen. Schon Votocěk hat nämlich berichtet, dass in Alkohol Furfurolphloroglucid schwer, Methylfurfurolphloroglucid leicht löslich ist. Seitdem haben Tollens, Ellet, Mayer und Ishida auf dieser Grundlage experimentiert, um Pentosan und Methylpentosan im Naturstoffe mit Hilfe von warmem 95%igen Alkohol einzeln zu bestimmen. Aber auch Furfurolphloroglucid ist in warmem 95%igen Alkohol nicht ganz unlöslich. Hierzu teilten Tollens und Ishida schon die folgenden Resultate mit :

Die Menge von Furfurolphloroglucid g.	Der in warmem 95% igen Alkohol gelöste Teil g.
0,3355	0,0046
0,2615	0,0050
0,2619	0,0057

Auch wir haben untersucht, ob man Furfurolphloroglucid in warmem 95%igen Alkohol nach der Tollens- u. Ellett'schen Methode auflösen kann, und zwar mit folgendem Ergebnis :

Die Menge von Furfurolphloroglucid g.	Der in warmem 95% igen Alkohol gelöste Teil g.
0,0654	0,0050
0,0544	0,0054
0,0762	0,0070
0,0916	0,0076

Diese Resultate lehren, dass man etwa 1% des Furfurolphlorogluclids in gelöstem Zustand erhält, wenn man nach der Tollens'- und Ellett'schen Methode Furfurolphloroglucid und Methylfurfurolphloroglucid einzeln bestimmen will. Deshalb wollen wir ein anderes Lösungsmittel suchen, welches bequemer ist, um die beiden noch genauer einzeln zu bestimmen. Aus Experimenten konnten wir erkennen, dass Alkohol ein besseres Lösungsmittel für Furfurolphloroglucid ist, als Methylalkohol, Aceton, Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure und Essigsäureester.

Wenn man aber diese beiden Phloroglucide nach der Ellett- u. Tollens'schen Methode einzeln bestimmen will, kann man durch nur 2- oder 3malige Behandlung mit Alkohol die löslichen Phloroglucide noch nicht vollkommen auflösen. Man muss vielmehr diese Behandlung über 10mal wiederholen, um sie vollkommen aufzulösen.

Da nun dazu viele Zeit nötig ist, wollen wir sie mit gekochtem Alkohol behandeln, um die Operation zu verkürzen.

Wir untersuchten die Konzentration des Alkohols, in welchem Furfurolphloroglucid am schwersten und Methylfurfurolphloroglucid am leichtesten löslich ist. Hierbei erkannten wir, dass 50%iger gekochter Alkohol diese Eigenschaft besitzt. Ferner untersuchten wir, wieviel Furfurolphloroglucid bei obiger Behandlung löslich ist. Wir pulverisierten nämlich Furfurolphloroglucid im Tiegel mit einem Glasstock, fügten 50%igen gekochten Alkohol hinzu und filtrierten im Laufe von 2 oder 3 Minuten mit der Wasserpumpe. Diese Behandlungen wiederholten wir 3- oder 4-mal, bis das Filtrat farblos geworden war, dann wuschen wir 2- oder 3-mal mit Wasser, trockneten 4 Stunden im Dampföfen (97°C.), kühlten und wogen. Die für ein solches Experiment gebrauchte Alkoholmenge betrug 15- oder 20 c.c.

TABELLE 10.

Zucker	Die angewandte Menge g.	Die Menge von Phloroglucid g.	Der in gekochtem 50%igen Alkohol gelöste Teil g.
Xylose	0,05	0,0440	0,0044
	„	0,0440	0,0040
	„	0,0430	0,0040
	„	0,0440	0,0042
	„	0,0430	0,0044
	„	0,0430	0,0040
	„	0,0444	0,0042
	„	0,0430	0,0040
	Durchschnitt	0,0437	0,00415
Xylose	0,10	0,0934	0,0038
	„	0,0942	0,0036
	„	0,0948	0,0044
	„	0,0942	0,0040
	„	0,0938	0,0043
	„	0,0938	0,0046
	„	0,0936	0,0048
	„	0,0930	0,0044
	Durchschnitt	0,0939	0,00424
Xylose	0,20	0,1938	0,0066
	„	0,1938	0,0058
	„	0,1940	0,0060
	„	0,1940	0,0062
	Durchschnitt	0,1939	0,00615
Xylose	0,25	0,2420	0,0046
	„	0,2430	0,0056
	Durchschnitt	0,2425	0,0051
Xylose	0,30	0,2954	0,0066
	„	0,2936	0,0066
	Durchschnitt	0,2945	0,0066
Arabinose	0,05	0,0374	0,0038
	„	0,0374	0,0036
	„	0,0360	0,0036
	„	0,0370	0,0036
	„	0,0370	0,0028
	„	0,0362	0,0032
	„	0,0370	0,0036
	„	0,0368	0,0038
	Durchschnitt	0,0369	0,00345

TABELLE IO. (Fortsetzung).

Zucker	Die angewandte Menge g.	Die Menge von Phloroglucid g.	Der in gekochtem 50% igen Alkohol gelöste Teil g.
Arabinose	0,10	0,0800	0,0044
	„	0,0800	0,0040
	„	0,0800	0,0042
	„	0,0800	0,0038
	„	0,0800	0,0042
	Durchschnitt	0,0800	0,00414
Arabinose	0,20	0,1666	0,0066
	„	0,1668	0,0066
	„	0,1660	0,0068
	„	0,1674	0,0064
	Durchschnitt	0,1667	0,0066
Arabinose	0,25	0,2044	0,0052
	„	0,2048	0,0062
	Durchschnitt	0,2046	0,0057
Arabinose	0,30	0,2438	0,0068
	„	0,2446	0,0062
	Durchschnitt	0,2442	0,0065

Nach den Resultaten der obigen Experimente ist es klar, dass sich pulverisiertes Furfurolphloroglucid nach 2- oder 3 maliger Behandlung mit gekochtem 50%igen Alkohol in einem von der Ausgangsmenge des Phloroglucids abhängigen Betrage auflösen. Es ist aber praktisch sehr verwickelt, immer Faktoren anzuwenden, die zur Berechnung der aufgelösten Menge von Phloroglucid aus der Anfangsmenge dienen. Deshalb wollen wir jetzt der praktischen Bequemlichkeit wegen die mittlere Menge des aufgelösten Phloroglucids nämlich "5,3" mg. (genau 5,264 mg.) als mittleren löslichen Teil des Furfurolphloroglucids ansehen. Methylfurfuolphloroglucid kann sich schon nach 1-oder 2-maliger obiger Behandlung mit Alkohol vollkommen auflösen.

Wenn wir also diese beiden Phloroglucide aus ihrem Gemisch einzeln bestimmen wollen, müssen wir zuerst das Gemenge Pulverisieren, fügen gekochten 50%igen Alkohol hinzu, und filtrieren es dann im Laufe von 2-3 Minuten mit Hilfe der Wasserpumpe. Später wiederholen wir diese Operation 3- oder 4 mal bis wir farblose Filtrate erhalten, waschen es 2- oder 3 mal mit Wasser, trocknen es 4 Stunden lang im Dampföfen

(97–98°C.) und wiegen. Wenn die erste und letzte Menge von Phloroglucid je „A“ mg. und „B“ mg. beträgt, dann muss (A–B–5,3) mg. die Menge von Methylfurfuroolphloroglucid und (B+5,3) mg. die Furfuroolphloroglucid sein.

Wenn man ein Gemisch der beiden Phloroglucide behandeln soll, kann man natürlich nicht vermuten, in welcher Menge Furfur- und Methylfurfuroolphloroglucid im 600 c.c. Salzsäurefiltrat einzeln auflösbar sind. Wir wollen aber die Annahme machen, dass von jedem dieser beiden Phloroglucide im Filtrat nur halb so viel gelöst ist, als wenn sie sich einzeln darin befinden, nämlich im Falle von Furfuroolphloroglucid  $3,149 = \frac{6,298}{2}$  mg. und im Falle von Methylfurfuroolphloroglucid  $3,744 = \frac{7,488}{2}$  mg. Demnach dürfen wir die folgenden Formen anwenden, um

die Menge von Pentose, Methylpentose und ihren Anhydriden aus der nach obiger Beschreibung erhaltenen Phloroglucidmenge zu berechnen:

$$(a + 3,149) \times 1,1569 = \text{Arabinose (mg.)}$$

$$(a + 3,149) \times 0,99993 = \text{Xylose (mg.)}$$

$$(a + 3,149) \times \frac{0,99993 + 1,1569}{2} = (a + 3,149) \times 1,07842 = \text{Pentose (mg.)}$$

$$(b + 3,744) \times 2,4443 = \text{Fucose (mg.)}$$

$$(b + 3,744) \times 2,01345 = \text{Rhamnose (mg.)}$$

$$(b + 3,744) \times \frac{2,4443 + 2,01345}{2} = (b + 3,744) \times 2,228875 = \text{Methylpentose (mg.)}$$

Hierbei bedeute „a“ die nach obigem Verfahren erhaltene Furfuroolphloroglucidmenge in mg. und „b“ die entsprechende für Methylfurfuroolphloroglucid.

Wir wollen nun zur bequemen Benutzung noch zwei weitere Tabellen anfügen.

TABELLE II.

Furfurol- phloroglucid mg.	Arabinose mg.	Araban mg.	Xylose mg.	Xylan mg.	Pentose mg.	Pentosan mg.
10	15,2	13,4	13,1	11,6	14,2	12,5
11	16,5	14,4	14,1	12,4	15,3	13,4
12	17,5	15,4	15,1	13,2	16,3	14,4
13	18,7	16,4	16,1	14,2	17,4	15,3
14	19,8	17,5	17,1	15,1	18,5	16,3
15	21,0	18,5	18,1	16,0	19,6	17,2
16	22,2	19,5	19,1	16,9	20,7	18,2
17	23,3	20,5	20,1	17,7	21,7	19,1
18	24,5	21,5	21,1	18,6	22,8	20,1
19	25,6	22,6	22,1	19,5	23,9	21,0
20	26,8	23,6	23,1	20,4	25,0	22,0
21	27,9	24,6	24,1	21,2	26,0	22,9
22	29,1	25,6	25,1	22,0	27,1	23,9
23	30,3	26,6	26,1	23,0	28,2	24,8
24	31,4	27,6	27,1	23,9	29,3	25,8
25	32,6	28,7	28,1	24,8	30,4	26,7
26	33,7	29,7	29,1	25,6	31,4	27,7
27	34,9	30,7	30,1	26,5	32,5	28,6
28	36,0	31,7	31,1	27,4	33,6	29,6
29	37,2	32,7	32,1	28,3	34,7	30,5
30	38,3	33,8	33,1	29,2	35,7	31,5
31	39,5	34,8	34,1	30,0	36,8	32,4
32	40,7	35,8	35,1	30,9	37,9	33,4
33	41,8	36,8	36,1	31,8	39,0	34,3
34	43,0	37,8	37,1	32,7	40,0	35,3
35	44,1	38,8	38,1	33,6	41,1	36,2
36	45,3	39,8	39,1	34,4	42,2	37,2
37	46,4	40,9	40,1	35,3	43,3	38,1
38	47,6	41,9	41,1	36,2	44,4	38,1
39	48,8	42,9	42,1	37,1	45,5	40,0
40	49,9	43,9	43,1	38,0	46,5	41,0
41	51,1	44,9	44,1	38,8	47,6	41,9
42	52,2	46,0	45,1	39,7	48,7	42,9
43	53,4	47,0	46,1	40,6	49,8	43,8
44	54,5	48,0	47,1	41,5	50,8	44,8
45	55,7	49,0	48,1	42,4	51,9	45,7
46	56,9	50,0	49,1	43,2	53,0	46,7
47	58,0	51,0	50,1	44,1	54,1	47,6
48	59,2	52,1	51,1	45,0	55,2	48,6
49	60,3	53,1	52,1	45,9	56,2	49,5
50	61,5	54,1	53,1	46,8	57,3	50,5
51	62,4	55,1	54,1	47,6	58,4	51,4
52	63,8	56,1	55,1	48,5	59,5	52,4

TABELLE II. (Fortsetzung).

Furfurol- phloroglucid mg.	Arabinose mg.	Araban mg.	Xylose mg.	Xylan mg.	Pentose mg.	Pentosan mg.
53	65,0	57,1	56,1	49,4	60,6	53,3
54	66,1	58,2	57,1	50,3	61,6	54,3
55	67,3	59,2	58,1	51,2	62,7	55,2
56	68,4	60,2	59,1	52,0	63,8	56,2
57	69,6	61,2	60,1	52,9	64,9	57,1
58	70,7	62,2	61,1	53,8	65,9	58,1
59	71,9	63,3	62,1	54,7	67,0	59,0
60	73,1	64,3	63,1	55,6	68,1	60,0
61	74,2	65,3	64,1	56,4	69,2	60,9
62	75,4	66,3	65,1	57,3	70,3	61,9
63	76,5	67,3	66,1	58,2	71,3	62,8
64	77,7	68,3	67,1	59,1	72,4	63,8
65	78,8	69,4	68,1	60,0	73,5	64,7
66	80,0	70,4	69,1	60,8	74,6	65,7
67	81,1	71,4	70,1	61,7	75,6	66,6
68	82,3	72,4	71,1	62,6	76,7	67,6
69	83,5	73,4	72,1	63,5	77,8	68,5
70	84,6	74,5	73,1	64,4	78,9	69,5
71	85,8	75,5	74,1	65,2	80,0	70,4
72	86,9	76,5	75,1	66,1	81,0	71,4
73	88,0	77,5	76,1	67,0	82,1	72,3
74	89,3	78,5	77,1	67,9	83,2	73,3
75	90,4	79,5	78,1	68,8	84,3	74,2
76	91,6	80,6	79,1	69,6	85,4	75,2
77	92,7	81,6	80,1	70,5	86,4	76,1
78	93,9	82,6	81,1	71,4	87,5	77,1
79	95,0	83,6	82,1	72,3	88,6	78,0
80	96,2	84,6	83,1	73,2	89,7	79,0
81	97,4	85,7	84,1	74,0	90,7	79,9
82	98,5	86,7	85,1	74,9	91,8	80,9
83	99,7	87,7	86,1	75,8	92,9	81,8
84	100,8	88,7	87,1	76,7	94,0	82,8
85	102,0	89,7	88,1	77,6	95,1	83,7
86	103,1	90,8	89,1	78,4	96,1	84,6
87	104,3	91,8	90,1	79,3	97,2	85,5
88	105,4	92,8	91,1	80,2	98,3	86,5
89	106,6	93,8	92,1	81,1	99,4	87,4
90	107,8	94,8	93,1	82,0	100,5	88,4
91	108,9	95,9	94,1	82,8	101,5	89,3
92	110,1	96,9	95,1	83,7	102,6	90,3
93	111,2	97,9	96,1	84,6	103,7	91,2
94	112,4	98,9	97,1	85,5	104,8	92,2
95	113,5	99,9	98,1	86,4	105,8	93,1

TABELLE II. (Fortsetzung).

Furfurol- phloroglucid mg.	Arabinose mg.	Araban mg.	Xylose mg.	Xylan mg.	Pentose mg.	Pentosan mg.
96	114,7	100,9	99,1	87,2	106,9	94,1
97	115,9	102,0	100,1	88,1	108,0	95,0
98	117,0	103,0	101,1	89,0	109,1	96,0
99	118,2	104,0	102,1	89,9	110,2	96,9
100	119,3	105,0	103,1	90,8	111,2	97,9
101	120,5	106,0	104,1	91,6	112,3	98,8
102	121,6	107,1	105,1	92,5	113,4	99,8
103	122,8	108,1	106,1	93,4	114,5	100,7
104	124,0	109,1	107,1	94,3	115,6	101,7
105	125,1	110,1	108,1	95,2	116,6	102,6
106	126,3	111,1	109,1	96,0	117,7	103,6
107	127,4	112,1	110,1	96,9	118,8	104,5
108	128,6	113,2	111,1	97,8	119,9	105,5
109	129,7	114,2	112,1	98,7	120,9	106,4
110	130,9	115,2	113,1	99,7	122,0	107,4
111	132,1	116,2	114,1	100,4	123,1	108,3
112	133,2	117,2	115,1	101,3	124,2	109,3
113	134,4	118,3	116,1	102,3	125,3	110,2
114	135,5	119,3	117,1	103,1	126,3	111,2
115	136,7	120,3	118,1	104,0	127,4	112,1
116	137,8	121,3	119,1	104,8	128,5	113,1
117	139,0	122,3	120,1	105,7	129,6	114,0
118	140,1	123,3	121,1	106,6	130,7	115,0
119	141,3	124,4	122,1	107,5	131,7	115,9
120	142,5	125,4	123,1	108,4	132,8	116,9
121	143,6	126,4	124,1	109,2	133,9	117,8
122	144,8	127,4	125,1	110,1	135,0	118,8
123	145,9	128,4	126,1	111,0	136,0	119,7
124	147,1	129,5	127,1	111,9	137,1	120,7
125	148,3	130,5	128,1	112,8	138,2	121,6
126	149,4	131,5	129,1	113,6	139,3	122,6
127	150,6	132,5	130,1	114,5	140,4	123,5
128	151,7	133,5	131,1	115,4	141,4	124,5
129	152,9	134,5	132,1	116,3	142,5	125,4
130	154,0	135,5	133,1	117,2	143,6	126,4
131	155,2	136,6	134,1	118,0	144,7	127,3
132	156,4	137,6	135,1	118,9	145,7	128,3
133	157,5	138,6	136,1	119,8	146,8	129,2
134	158,7	139,6	137,1	120,6	147,9	130,2
135	159,8	140,6	138,1	121,6	149,0	131,1
136	161,0	141,6	139,1	122,4	150,1	132,1
137	162,1	142,7	140,1	123,3	151,1	133,6
138	163,3	143,7	141,1	124,2	152,2	134,0

TABELLE II. (Fortsetzung).

Furfurol- phloroglucid mg.	Arabinose mg.	Araban mg.	Xylose mg.	Xylan mg.	Pentose mg.	Pentosan mg.
139	164,5	144,7	142,1	125,1	153,3	134,9
140	165,6	145,7	143,1	126,0	154,4	135,9
141	166,8	146,8	144,1	126,8	155,5	136,8
142	167,9	147,8	145,1	127,7	156,5	137,8
143	169,1	148,8	146,1	128,6	157,6	138,7
144	170,2	149,8	147,1	129,5	158,7	139,7
145	171,4	150,8	148,1	130,4	159,8	140,6
146	172,6	151,9	149,1	131,2	160,8	141,6
147	173,7	152,9	150,1	132,1	161,9	142,5
148	174,9	153,9	151,1	133,0	163,0	143,5
149	176,0	154,9	152,1	133,9	164,1	144,4
150	177,2	155,9	153,1	134,8	165,1	145,4
151	178,3	156,9	154,1	135,6	166,2	146,3
152	179,5	158,0	155,1	136,5	167,3	147,3
153	180,6	159,0	156,1	137,4	168,4	148,2
154	181,8	160,0	157,1	138,3	169,5	149,2
155	183,0	161,0	158,1	139,2	170,6	150,1
156	184,1	162,0	159,1	140,0	171,6	151,1
157	185,3	163,0	160,1	140,9	172,7	152,0
158	185,4	164,1	161,1	141,8	173,8	153,0
159	187,6	165,1	162,1	142,7	174,9	153,9
160	188,7	166,1	163,1	143,6	175,9	154,9
161	189,9	167,1	164,1	144,4	177,0	155,8
162	191,1	168,1	165,1	145,3	178,1	156,8
163	192,2	169,2	166,1	146,2	179,2	157,7
164	193,3	170,2	167,1	147,1	180,3	158,7
165	194,5	171,2	168,1	148,0	181,3	159,6
166	195,7	172,2	169,1	148,8	182,4	160,6
167	196,8	173,2	170,1	149,7	183,5	161,5
168	198,0	174,2	171,1	150,6	184,6	162,5
169	199,2	175,3	172,1	151,5	185,6	163,4
170	200,3	176,3	173,1	152,4	186,7	164,4

TABELLE II. (Fortsetzung).

Furfurol- phloroglucide mg.	Xylose mg.	Xylan mg.	Furfurol- phloroglucide mg.	Xylose mg.	Xylan mg.
171	174,1	153,3	214	217,1	191,1
172	175,1	154,2	215	218,1	192,0
173	176,1	155,1	216	219,1	192,9
174	177,1	156,0	217	220,1	193,8
175	178,1	156,8	218	221,1	194,7
176	179,1	157,7	219	222,1	195,5
177	180,1	158,6	220	223,1	196,4
178	181,1	159,5	221	224,1	197,2
179	182,1	160,4	222	225,1	198,1
180	183,1	161,2	223	226,1	199,0
181	184,1	162,1	224	227,1	199,9
182	185,1	163,0	225	228,1	200,8
183	186,1	163,9	226	229,1	201,7
184	187,1	164,8	227	230,1	202,6
185	188,1	165,6	228	231,1	203,5
186	189,1	166,5	229	232,1	204,4
187	190,1	167,4	230	233,1	205,2
188	191,1	168,3	231	234,1	206,1
189	192,1	169,2	232	235,1	207,0
190	193,1	170,0	233	236,1	207,9
191	194,1	170,9	234	237,1	208,7
192	195,1	171,8	235	238,1	209,6
193	196,1	172,7	236	239,1	210,5
194	197,1	173,5	237	240,1	211,4
195	198,1	174,4	238	241,1	212,3
196	199,1	175,3	239	242,1	213,1
197	200,1	176,2	240	243,1	214,0
198	201,1	177,1	241	244,1	214,9
199	202,1	178,0	242	245,1	215,8
200	203,1	178,8	243	246,1	216,7
201	204,1	179,7	244	247,1	217,5
202	205,1	180,6	245	248,1	218,4
203	206,1	181,5	246	249,1	219,3
204	207,1	182,3	247	250,1	220,2
205	208,1	183,2	248	251,1	221,1
206	209,1	184,1	249	252,1	222,0
207	210,1	185,0	250	253,1	222,8
208	211,1	185,9	251	254,1	223,7
209	212,1	186,7	252	255,1	224,6
210	213,1	187,6	253	256,1	225,5
211	214,1	188,5	254	257,1	226,3
212	215,1	189,4	255	258,1	227,2
213	216,1	190,2	256	259,1	228,1

TABELLE II. (Fortsetzung).

Furfurol- phloroglucide mg.	Xylose mg.	Xylan mg.	Furfurol- phloroglucide mg.	Xylose mg.	Xylan mg.
257	260,1	229,0	277	280,1	246,6
258	261,1	229,8	278	281,1	247,5
259	262,1	230,7	279	282,1	248,4
260	263,1	231,6	280	283,1	249,2
261	264,1	232,5	281	284,1	250,1
262	265,1	233,4	282	285,1	251,0
263	266,1	234,3	283	286,1	251,9
264	267,1	235,2	284	287,1	252,7
265	268,1	236,0	285	289,1	253,6
266	269,1	236,8	286	290,1	254,5
267	270,1	237,7	287	291,1	255,4
268	271,1	238,6	288	292,1	256,3
269	272,1	239,5	289	293,1	257,1
270	273,1	240,4	290	294,1	258,0
271	274,1	241,2	291	295,1	258,9
272	275,1	242,1	292	296,1	259,8
273	276,1	243,0	293	297,1	260,7
274	277,1	243,9	294	298,1	261,6
275	278,1	244,8	295	299,1	262,4
276	279,1	245,7			

TABELLE 12.

Methyl- furfurol- phloroglucid mg.	Fucose mg.	Fucosan mg.	Rhamnose mg.	Rhamnosan mg.	Methyl- pentose mg.	Methyl- pentosan mg.
5,0	21,4	19,0	17,6	14,1	19,5	16,6
5,5	22,6	20,1	18,6	14,9	20,6	17,5
6,0	23,8	21,2	19,6	15,7	21,7	18,5
6,5	25,1	22,3	20,6	16,5	22,8	19,4
7,0	26,3	23,4	21,6	17,3	23,9	20,4
7,5	27,5	24,5	22,6	18,2	25,0	21,4
8,0	28,7	25,6	23,6	19,0	26,1	22,3
8,5	29,9	26,6	24,7	19,8	27,3	23,2
9,0	31,1	27,7	25,7	20,6	28,4	24,2
9,5	32,4	28,8	26,7	21,4	29,5	25,1
10,0	33,6	29,9	27,7	22,2	30,6	26,1
10,5	34,8	31,0	28,7	23,0	31,7	27,0
11,0	36,0	32,1	29,7	23,8	32,9	28,0
11,5	37,2	33,2	30,7	24,6	34,0	28,9
12,0	38,5	34,3	31,7	25,4	35,1	29,9
12,5	39,7	35,4	32,7	26,2	36,2	30,8
13,0	40,9	36,4	33,7	27,0	37,3	31,7
13,5	42,1	37,5	34,7	27,9	38,4	32,7
14,0	43,3	38,6	35,7	28,7	39,5	33,7
14,5	44,6	39,7	36,7	29,4	40,7	34,6
15,0	45,8	40,8	37,7	30,3	41,8	35,6
15,5	47,0	41,5	38,7	31,1	42,9	36,5
16,0	48,2	43,0	39,8	31,9	44,0	37,5
16,5	49,4	44,1	40,8	32,7	45,1	38,4
17,0	50,7	45,2	41,8	33,5	46,2	39,4
17,5	51,9	46,3	42,8	34,3	47,4	40,3
18,0	53,2	47,3	43,8	35,1	48,5	41,2
18,5	54,4	48,4	44,8	35,9	49,6	42,2
19,0	55,7	49,5	45,8	36,7	50,7	43,1
19,5	56,9	50,6	46,8	37,5	51,8	44,1
20,0	58,1	51,7	47,8	38,3	52,9	45,0
20,5	59,3	52,7	48,8	39,2	54,0	46,0
21,0	60,5	53,8	49,8	40,0	55,1	46,9
21,5	61,7	54,9	50,8	40,8	56,3	47,9
22,0	63,0	56,0	51,8	41,6	57,4	48,8
22,5	64,2	57,1	52,8	42,4	58,5	49,8
23,0	65,4	58,2	53,8	43,2	59,6	50,7
23,5	66,6	59,3	54,9	44,0	60,7	51,7
24,0	67,8	60,4	55,9	44,8	61,8	52,6
24,5	69,1	61,5	56,9	45,6	63,0	53,6
25,0	70,3	62,6	57,9	46,4	64,1	54,5
25,5	71,5	63,6	58,9	47,2	65,2	55,4

TABELLE 12. (Fortsetzung).

Methyl- furfurol- phloroglucid mg.	Fucose mg.	Fucosan mg.	Rhamnose mg.	Rhamnosan mg.	Methyl- pentose. mg.	Methyl- pentosan mg.
26,0	72,7	64,7	59,9	48,0	66,3	56,4
26,5	73,9	65,8	60,9	48,8	67,4	57,3
27,0	75,2	66,9	61,9	49,7	68,5	58,3
27,5	76,4	68,0	62,9	50,5	69,6	59,3
28,0	77,6	69,1	63,9	51,3	70,8	60,2
28,5	78,8	70,2	64,9	52,1	71,9	61,2
29,0	80,0	71,2	65,9	52,9	73,0	62,1
29,5	81,3	72,3	66,9	53,7	74,1	63,0
30,0	82,5	73,4	67,9	54,5	75,2	64,0
30,5	83,7	74,5	69,0	55,3	76,3	64,9
31,0	84,9	75,6	70,0	56,1	77,4	65,9
31,5	86,1	76,7	71,0	56,9	78,6	66,8
32,0	87,4	77,8	72,0	57,7	79,7	67,8
32,5	88,6	78,9	73,0	58,5	80,8	68,7
33,0	89,8	79,9	74,0	59,3	81,9	69,6
33,5	91,0	81,0	75,0	60,2	83,0	70,6
34,0	92,2	82,1	76,0	61,0	84,1	71,5
34,5	93,4	83,2	77,0	61,8	85,2	72,5
35,0	94,6	84,3	78,0	62,6	86,4	73,4
35,5	95,9	85,4	79,0	63,4	87,5	74,4
36,0	97,1	86,5	80,0	64,2	88,6	75,3
36,5	98,3	87,6	81,0	65,0	89,7	76,3
37,0	99,6	88,7	82,0	65,8	90,8	77,2
37,5	100,9	89,7	83,0	66,6	91,9	78,2
38,0			84,0	67,4		
38,5			85,1	68,2		
39,0			86,1	69,0		
39,5			87,1	69,8		
40,0			88,1	70,7		
40,5			89,1	71,5		
41,0			90,1	72,3		
41,5			91,1	73,1		
42,0			92,1	73,9		
42,5			93,1	74,7		
43,0			94,1	75,5		
43,5			95,1	76,3		
44,0			96,1	77,1		
44,5			97,1	77,9		
45,0			98,1	78,7		
45,5			99,1	79,5		
46,0			100,2	80,3		
46,5			101,2	81,2		

TABELLE 12. (Fortsetzung).

Methyl- furfurol- phloroglucid mg.	Fucose mg.	Fucosan mg.	Rhamnose mg.	Rhamnosan mg.	Methyl- pentose mg.	Methyl- pentosan mg.
47,0			102,2	82,0		
47,5			103,2	82,8		
48,0			104,2	83,6		
48,5			105,2	84,4		
49,0			106,2	85,2		
49,5			107,2	86,0		
50,0			108,2	86,8		
50,5			109,2	87,6		
51,0			110,2	88,4		
51,5			111,2	89,2		
52,0			112,2	90,0		
52,5			113,2	90,8		
53,0			114,3	91,7		
53,5			115,3	92,5		
54,0			116,3	93,3		
54,5			117,3	94,1		
55,0			118,3	94,9		
55,5			119,3	95,7		
56,0			120,3	96,5		
56,5			121,3	97,3		
57,0			122,3	98,1		
57,5			123,3	98,9		
58,0			124,3	99,7		
58,5			125,3	100,5		
59,0			126,3	101,3		
59,5			127,3	102,2		
60,0			128,3	103,0		
60,5			129,3	103,8		
61,0			130,4	104,6		
61,5			131,4	105,4		
62,0			132,4	106,2		
62,5			133,4	107,0		
63,0			134,4	107,8		
63,5			135,4	108,6		
64,0			136,4	109,4		
64,5			137,4	110,2		
65,0			138,4	111,0		
65,5			139,4	111,8		
66,0			140,4	112,6		
66,5			141,4	113,5		
67,0			142,4	114,3		
67,5			143,4	115,1		

TABELLE 12. (Fortsetzung).

Methyl- furfurol- phloroglucid mg.	Fucose mg.	Fucosan mg.	Rhamnose mg.	Rhamnosan mg.	Methyl- pentose mg.	Methyl- pentosan mg.
68,0			144,4	115,9		
68,5			145,5	116,7		
69,0			146,5	117,5		
69,5			147,5	118,3		
70,0			148,5	119,1		
70,5			149,5	119,9		
71,0			150,5	120,7		

Wenn unsere oben genannte Voraussetzung richtig ist, dass nach unserer eigenen Methode eine genauere Menge von Pentose und Methylpentose in den Natursubstanzen als die nach den andere Methoden bestimmt wird, dann werden auch die erwartete Resultate aus einem bestimmte Gemisch von diesen Zucker erhalten müssen.

Hierauf wählten wir Xylose, Rhamnose und Fucose in verschiedenen Mengen und destillierten sie mit oder ohne Hexose-Kohlenhydrate nach unserer eigenen Methode; erhielten daraus Phloroglucide und behandelten sie, wie schon geschrieben war, mit 50 % igen Alkohol. Aus diesen berechneten wir, wie schon zu Tabelle 11 und 12 angegeben ist, die Einzelmengen von diesen Zucker wie folgt.

TABELLE 13.

Zucker			Gesamtes Phloro- glucid mg.	Furfurol- phloro- glucid mg.	Methyl- furfurol- phloro- glucid mg.	Beobachtete Menge	
Xylose mg.	Rhamnose mg.	Rohrzucker mg.				Xylose mg.	Rhamnose mg.
100	50	—	117,9	96,7	21,2	99,8	50,2
100	50	—	117,3	96,3	21,0	99,4	49,8
100	50	—	117,4	96,5	20,9	99,6	49,6
100	50	—	117,5	96,7	20,8	99,8	49,4
		Durchschnitt	117,5	96,5	21,0	99,7	49,8
100	50	500	122,5	100,9	21,6	104,0	51,0
100	50	500	122,2	100,7	21,5	103,8	50,8
		Durchschnitt	122,4	100,8	21,6	103,9	50,9
150	100	—	191,6	146,1	45,5	149,2	99,1
150	100	—	192,2	146,5	45,7	149,6	99,5
		Durchschnitt	191,9	146,3	45,6	149,4	99,3

TABELLE 13. (Fortsetzung).

Zucker			Gesamtes Phloro- glucid mg.	Furfuro- phloro- glucid mg.	Methyl- furfuro- phloro- glucid mg.	Beobachtete Menge	
Xylose mg.	Fucose mg.	Dextrose mg.				Xylose mg.	Fucose mg.
50	50	—	64,3	47,3	17,0	50,4	50,7
50	50	—	64,7	47,9	16,8	51,0	50,2
		Durchschnitt	64,5	47,6	16,9	50,7	50,5
50	50	500	67,9	50,7	17,2	53,8	51,2
50	50	500	67,1	50,1	17,0	53,2	50,7
		Durchschnitt	67,5	50,4	17,1	53,5	50,9

Wie zu erwarten war, kann man finden die angenäherte Resultate zu den angewandte Menge von Zucker in den oben Tabellen.

Zur Vergleichung destillierten wir auch die oben geschriebenen Zuckergemische nach der Tollens'schen Methode, und aus den so erhaltenen Phlorogluciden berechneten wir nach seiner Tabelle die Menge der angewandten Zucker.

Die Resultate sind die folgende :

TABELLE 14.

Zucker			Gesamtes Phloro- glucid mg.	Furfuro- phloro- glucid mg.	Methyl- furfuro- phloro- glucid mg.	Beobachtete Menge	
Xylose mg.	Rhamnose mg.	Rohrzucker mg.				Xylose mg.	Rhamnose mg.
100	50	—	127,8	104,8	23,0	100,8	46,9
100	50	—	126,8	103,2	23,6	99,3	47,9
		Durchschnitt	127,3	104,0	23,3	100,1	47,4
100	50	500	131,6	103,0	28,6	99,1	55,6
100	50	500	131,2	100,0	31,2	96,4	59,6
		Durchschnitt	131,4	101,5	29,9	97,8	57,6

TABELLE 14. (Fortsetzung).

Zucker			Gesamtes Phloro- glucid mg.	Furfuro- phloro- glucid mg.	Methyl- furfuro- phloro- glucid mg.	Beobachtete Menge	
Xylose mg.	Fucose mg.	Dextrose mg.				Xylose mg.	Fucose mg.
50	50	—	70,4	43,4	27,0	44,7	63,4
50	50	—	70,6	43,0	27,6	44,3	64,6
		Durchschnitt	70,5	43,2	27,3	44,5	64,0
50	50	500	73,6	43,0	30,6	44,3	70,4
50	50	500	73,6	45,4	28,2	46,6	65,6
		Durchschnitt	73,6	44,2	29,4	45,5	68,0

Ein Überblick über die obigen Resultate zeigt klar, dass die Tollens'sche Methode nicht nur durch die Hexose-Kohlenhydrate im Versuchsstoffe beeinträchtigt wird, sondern dass man nach ihr die genaue Pentosan- und Methylpentosanmenge nicht einmal aus den Hexose-Kohlehydrat—freien Stoffen bestimmen kann. Das liegt daran, dass ein Teil des Furfurolphloroglucides in warmem Alkohol löslich ist.

Wenn man aber zur Bestimmung von Pentosan- und Methylpentosan in den Natursubstanzen unsere Methode anwendet, kann man stets die genaue Menge derselben bestimmen. Obwohl auch unsere Methode etwas von den Hexose-Kohlenhydraten im Versuchsstoffe beeinträchtigt wird, erstreckt sich der ungünstige Einfluss doch nur auf die Pentosanmenge und ist überhaupt meist sehr gering, weil die Natursubstanzen im allgemein eine verhältnismässig grosse Menge von Pentosan enthalten.

## ÜBERSICHT

Wir haben die Arbeiten über die Bestimmung von Pentosan und Methylpentosan durchgesehen. Wenn wir auch viele Vorschläge hierüber finden können, doch wird gegenwärtig die Methode, welche Kröber, Ellett, Meyer und Tollens vorgeschlagen haben, immer am meisten gebrauchen.

Diese nennen wir zur Vereinfachung die Tollens'sche Methode an. Wie diese Vorschlagende aber selbst schon berichtet haben und viele andere Forscher diese Methode kritisierten und verbessern wollten, ist es nur eine konventionale.

Der hauptsächlichliche Fehler bei der Verwendung dieser Methode wahrscheinlich kommt aus Hexose-Kohlenhydraten in den Versuchsstoffe, und je mehr diese Kohlenhydrate die Untersuchungsstoffe enthalten, desto mehr Fehler bei der Bestimmung der Pentosan- oder Methylpentosanmenge auftreten müssen, wenn man sie nach Tollens'schen Methode bestimmen will.

Darum haben wir jetzt diese Methode verbessern wollen, um diesen Fehler abzunehmen und dadurch ein noch genaueres Resultat erhalten zu können.

Wir haben auch zur Bestimmung dieser hier in Betracht kommenden Kohlenhydraten die Menge von Furfurole nach Destillation mit Salzsäure bestimmen wollen.

Wir möchten hier auch, ebenso wie Tollens und seine Schüler es taten, als Pentose die weit verbreiteten Arabinose und Xylose und als

Methylpentosen die ebenfalls weit verbreiteten Fucose und Rhamnose wählen

Vorher verbesserten wir Destillations-apparat und -Methode, dadurch haben wir bestimmt, dass man soll den Versuchsstoff bis zu 600 c.c. destillieren um das ganze Furfurol aus Pentose, Methylpentose oder deren Anhydriden in 3 oder 5 g. gewöhnlichen Versuchsstoffe praktisch genau zu darstellen, wenn man die von uns vorgeschlagene Operatione benutzt. Zunächst haben wir experimentiert, dass wie grossen Einfluss auf das Resultat die Hexose-Kohlenhydrate im Versuchsstoffe haben können und dieser Einfluss hängt hauptsächlich Oxymethylfurfurol ab, welches entsteht aus Hexose-Kohlenhydrate beim Destillation mit Salzsäure.

Wenn wir hierdurch sowohl die Menge von Pentose, als auch die von Methylpentose aus dem Naturstoffe genau, ohne Fehler von dessen Hexose-Kohlenhydrate bestimmen wollen, müssen wir, wie wir schon berichtet haben, also diesen zuerst mit Salzsäure nach unserer Methode zweimal destillieren. Jedoch Furfurol und Methylfurfurol können sich bei der Wiederdestillation etwas zersetzen.

Wir haben hierauf Pentose und Methylpentose in verschiedenen Mengen nach unserer Methode wieder destillieren und dabei erhaltene Furfurol und Methylfurfurol als Phloroglucid bestimmt, unter der Voraussetzung, dass aus der doppelten Menge von Pentose die doppelte Phloroglucidmenge entsteht, und eine konstante Menge von Phloroglucid sich unabhängig von der Ausgangsmenge der verwandten Zucker als Rückstand in den dabei erhaltene Filtraten befinden muss. Diese Annahme wurden von den experimentieren Resultaten sicher ermittelt. In diesen konnten wir die Menge von Phloroglucid, die sich aus den verschiedene hier in Betracht kommende Zucker entstehen, bestimmen, und deswegen die Formeln, die zur Berechnung der Menge von Arabinose, Xylose, Fucose und Rhamnose aus ihren Phlorogluciden dienen, angeben. Wahrscheinlich können diese Formel dazu dienen, Pentose oder Methylpentose jedes allein zu bestimmen, wenn sie nicht zusammen sind.

Wenn wir beide Phloroglucide zusammen erhalten, müssen wir diese trennen, um beide Pentose einzeln zu bestimmen. Man kann dazu die verschiedene Löslichkeit von beiden im Lösungsmittel benutzen. Dafür ist 50% iger gekochter Alkohol bequemer als anderes Lösungsmittel.

Furfurolphloroglucid kann auch sich nach Behandlung mit diesem Alkohol in einem von der Ausgangsmenge des Phloroglucids abhängigen Betrage auflösen. Aber wir wollen hier der praktischen Bequemlich-

keit wegen die mittlere Menge des aufgelösten Phloroglucids nämlich "5,3" mg. als mittleren löslichem Teil des Furfuroolphloroglucids ansehen. Dadurch können wir die Menge der beide Phloroglucide einzeln trennen bestimmen.

Damals haben wir eine Annahme vorgeschlagt, dass von jedem dieser beiden phloroglucide im Filtrat nur halb so viel gelöst ist, als wenn sie sich einzeln darin befinden, demnach durften wir die Formeln vorschlagen, durch die die Menge von Pentose, Methylpentose und ihren Anhydriden werden berechnet können, wenn wir ein Gemisch von diesen beiden Phloroglucide erhalten.

---

Schliesslich wollen wir hier über die Destillations-apparat und -operation und die von uns vorgeschlagene Formeln gedrängt schreiben.

1. Man soll auf einen dreibeinigen Ständer eine Eisen-Pfanne mit Ros'schem Metall (Blei 1, Zinn 1 und Antimon 2), und in diese eine 350 c.c. Destillationsflasche, welche mit Gummi zugepropft wird und aus der zwei Glassrohre zu einer Hahn'schen Pipette und einem Kühler führen. Zum Abkühlen mag man den Liebig'schen Kühler etwas schräg setzen.

2. Dann tut man 3 oder 5 g. Versuchsstoff in diese Flasche und giesst 100 c.c. Salzsäure von sp. g. 1,06 hinzu. Dann erhitzt man die Pfanne und destilliert in 8 oder 10 Minuten je 30 c.c., jedenfalls in ganzen in 30 Minuten je 100 c.c.

Wenn man ganz streng experimentieren will, muss man in 9 Minuten je 30 c.c. destillieren, und in diesem Fall ist die Temperatur der Metallegierung etwa 180° C.

Jedesmal, wenn 30 c.c. destilliert sind, fügt man dasselbe Volum Salzsäure von sp. g. 1,06 mit der Hahn'schen Pippette wieder hinzu und destilliert fort bis das Destillat wird nicht stark orangerot oder gelb gefärbt, wenn zum Detillat dasselbe Volum konz. Salzsäure und etwas Phloroglucin-Salzsäure-Lösung hinzufügt werden. Das tritt gewöhnlich ein, wenn 600 c.c. destilliert sind.

Dann giesst man 100 c.c. von jedem Destillat noch einmal in eine Destillier-flasche und destilliert nach derselben Methode; jedesmal, wenn man 30 c.c. destilliert, fügt man mit der Hahn'schen Pippette dasselbe

Volum des ersten Destillates wieder hinzu, und wenn es ihm ausgeht, fügt man Salzsäure von sp. g. 1,06 hinzu und destilliert fortdauernd, bis man 600 c.c. Destillat erhielt.

Zuerst soll man Phloroglucin (Furfurol 1: Phloroglucin ungefähr 2) in 20 c.c. Salzsäure von sp. g. 1,06 auflösen.

Dann fügt man es zum so erhaltenen Destillate hinzu, filtriert dieses im Verlaufe von 17 oder 18 Stunden auf dem getrockneten und gewogenen Gooch'schen Tiegel mit gewaschenem Asbest mit Hilfe der Wasserpumpe.

Den Phloroglucidrest in der Flasche handelt man mit dem Filtrat und wäscht das Phloroglucid vollkommen mit Wasser aus, bis das Filtrat kein Chlor mehr enthielt. Dann trocknet man es 4 Stunden im Dampfen (97° oder 98° C.) kühlt und wägt. Wenn man Phloroglucid auf dem Tiegel mit Wasser vollkommen waschen will, muss man es 12 oder 15 mal mit etwa 150 c.c. Wasser waschen.

Aus den Mengen der so erhaltenen Phloroglucide kann man berechnen die Menge der erforderlichen Kohlenhydrate mit Hilfe der folgenden Formeln, wenn sie nicht zusammen sind.

$$\begin{aligned}(a + 6,298) \times 1,1569 &= \text{Arabinose} \dots \dots \dots (\text{mg.}) \\ (a + 6,298) \times 0,99993 &= \text{Xylose} \dots \dots \dots (,,) \\ (b + 7,488) \times 2,4443 &= \text{Fucose} \dots \dots \dots (,,) \\ (b + 7,488) \times 2,01345 &= \text{Rhamnose} \dots \dots \dots (,,)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(a + 6,298) \times 1,0798 &= \text{Pentose} \dots \dots \dots (\text{mg.}) \\ (b + 7,488) \times 2,22875 &= \text{Methylpentose} \dots \dots \dots (,,)\end{aligned}$$

Hierbei bedeutet "a" die beobachtete Menge von Furfurolphloroglucid in mg. und "b" die entsprechende für Methylfurfurolphloroglucid.

Wenn man die Menge der Anhydride aus der von Arabinose, Xylose oder Pentose berechnen will, muss man die letztere mit dem Faktor: "0,87996" multiplizieren. Derselbe Faktor für Rhamnosan aus Rhamnose "0,802142" und für Fucosan aus Fucose "0,89016" und für Methylpentosan aus Methylpentose "0,84613" ist.

Tabelle 8 und 9 dienen zur Berechnung der Menge der hier genannten Kohlenhydrate aus den beobachteten Mengen ihrer Phloroglucide.

3. Wenn man Furfurol- und Methylfurfurolphloroglucid zusammen erhielt und also diese beiden Phloroglucide aus ihrem Gemisch einzeln bestimmen will, muss man zuerst das Gemenge mit einem Glasstock pulverisieren, fügen gekochten 50%igen Alkohol hinzu, und filtrieren es

dann im Laufe von 2 oder 3 Minuten mit Hilfe der Wasserpumpe.

Später wiederholt man diese Operation 3 oder 4 mal bis man farblose Filtrate erhielt, wäscht es 2 oder 3 mal mit Wasser, trocknet es 4 Stunden lang im Dampföfen (97° oder 98° C.) und wägt.

Die für ein Experiment zu brauchene Alkoholmenge beträgt 15 oder 20 c.c.

Wenn die erste und letzte Menge von Phloroglucid je "A" mg. und "B" mg. beträgt, dann muss  $(A-B-5,3)=b$  mg. die Menge von Methylfurfuroolphloroglucid und  $(B+5,3)=a$  mg. die von Furfuroolphloroglucid sein.

Aus diesen Menge kann man die Menge von Pentose u.s.w. mit Hilfe der folgenden Formeln berechnen.

$$\begin{aligned}(a + 3,149) \times 1,1569 &= \text{Arabinose} \dots \dots \dots (\text{mg.}) \\(a + 3,149) \times 0,99993 &= \text{Xylose} \dots \dots \dots (,,) \\(a + 3,149) \times 1,07842 &= \text{Pentose} \dots \dots \dots (,,) \\(b + 3,744) \times 2,4443 &= \text{Fucose} \dots \dots \dots (,,) \\(b + 3,744) \times 2,01345 &= \text{Rhamnose} \dots \dots \dots (,,) \\(b + 3,744) \times 2,228875 &= \text{Methylpentose} \dots \dots \dots (,,)\end{aligned}$$

Hierbei bedeuten "a" und "b" die nach obiger Behandlung erhaltene Phloroglucidmenge. Wenn man die Menge der Anhydride von den hier in Betracht kommende Kohlenhydrate erhalten will, soll man dieselbe entsprechende Faktoren, wie wir schon oben geschrieben haben, brauchen.

Ohne Berechnung mit obigen Formeln kann man durch den Tabelle 11 und 12 die erforderte Menge aus den erhaltene Phloroglucidmenge leicht und gleich finden.

Wahrscheinlich sind die Zuckermenge, die aus den Naturstoffe praktisch genau durch unsere Methode bestimmt können werden, in unseren experimentellen Grenze folgende:

Arabinose	0,20 g..
Xylose	0,30 g..
Fucose	0,10 g..
und Rhamnose	0,15 g..

Wenn man aber Methylpentosan und Pentosan in Natursubstanzen quantitativ bestimmen will, muss man ihn natürlich zuerst sorgfältig qualitativ nachweisen, besonders wenn die Versuchsstoffe grosse Menge der Hexose-Kohlenhydrate und nur kleine Menge von Pentose oder Methylpentose enthalten.

Danach haben wir einige neuen Untersuchungen in Bezug auf unseren Aufgaben gefunden. S. Komatsu und H. Ueda (41) bestimmten die Pentose-menge mittels Fehling'schen Lösungen nach der Zersetzung von der Hexosen durch Gährungen. N.C. Pervier und R.A. Gortner (42) haben zur Bestimmung von Pentose und Pentosan eine Titriermethoden vorgeschlagt, durch denen wir die Menge von Furfurol bestimmen können. G. Scheff (43) probierte mit Hilfe von Spektroskop die Pentose-menge zu bestimmen. Aber diese Forschern haben nur Pentose in Natursubstanzen, doch leider damit keine Pentose und Methylpentose einzeln bestimmen wollen.

Kyoto, Januar, 1926

---

LITERATURVERZEICHNIS.

1. W. E. STONE u. B. TOLLENS:—Ber. d. D. chem. Gesellsch. **21**, 1888, 2150.
2. H. J. WHELLER u. B. TOLLENS:—Ber. d. D. chem. Gesellsch. **22**, 1889, 1046.
3. E. W. ALLEN u. B. TOLLENS:—Ber. d. D. chem. Gesellsch. **23**, 1890, 137.
4. A. GÜNTHER u. B. TOLLENS:—Ber. d. D. chem. Gesellsch. **23**, 1890, 1751.
5. E. FISCHER:—Ber. d. D. chem. Gesellsch. **17**, 1885, 574.
6. G. DE CHALMOT u. B. TOLLENS:—Ber. d. D. chem. Gesellsch. **24**, 1891, 694.
7. W. E. STONE:—Ber. d. D. chem. Gesellsch. **24**, 1891, 3019.
8. A. GÜNTHER, G. DE CÜHALMOT u. B. TOLLENS:—Ber. d. D. chem. Gesellsch. **24**, 1891, 3575.
9. E. R. FLINT u. B. TOLLENS:—Landwirtschaftl. Versuchsstationen **42**, 1892, 382.
10. DE CHALMOT, FLINT u. TOLLENS:—Landwirtschaftl. Versuchsstationen **42**, 1892, 398.
11. MANN u. TOLLENS:—Zeitschr. d. V. f. Rübenzuckerindustrie **44**, 1896, 426.
12. HOTTER:—Chemiker-Zeitung. **17**, 1894, 1743.
13. COUNCLER:—Chemiker-Zeitung. **18**, 1895, 966.
14. TOLLENS u. KRÜGER:—Zeitschr. f. angew. Chemie **43**, 1896 194.
15. WELBEL u. ZEISEL:—Sitz.-Ber. d. Wiener Akademie **104**, II, 1895, 335.
16. KOMERS u. STIFT:—Öster-Unger-Zeitschr. f. Zucker-industrie u. Land Heft 4 1897.
17. TOLLENS u. RIMBACH:—Inang-Diss. Göttingen 1898.
18. E. KRÖBER:—Jour. f. Landwirtsch. **48**, 1900, 357.
19. C. NEUBERG u. J. WOHLGEMUTH:—Hoppe-Seyler Zeitschr.-Physiol. Chem. **35**, 1902, 31.
20. G. GRUND:—Hoppe-Seyler Zeitschr.-Physiol. Chem. **35**, 1902, 111.
21. B. TOLLENS:—Hoppe-Seyler Zeitschr.- Physiol. Chem. **36**, 1902, 239.
22. B. TOLLENS:—Ber. d. D. chem. Gesellsch. **36**, 1903, 261.  
auch Jour. f. Landwirtsch. **49**, 1903, 39.
23. W. B. ELLET u. B. TOLLENS:—Jour. f. Landwirtsch. **53**, 1905, 13.
24. VOTOCEK:—Chem. Centralbl. **1**, 642.
25. W. MAYER u. B. TOLLENS:—Jour. f. Landwirt. **55**, 1907, 261.
26. K. H. BÖDDENER u. B. TOLLENS:—Jour. f. Landwirt. **58**, 1910, 232.
27. J. L. WICHENS u. B. TOLLENS:—Jour. f. Landwirt. **58**, 1910, 238.
28. M. ISHIDA u. B. TOLLENS:—Jour. f. Landwirt. **59**, 1911, 59.
29. HAYWOOD:—U. S. Bur. of chem. Bull., **105**, 112.
30. R. JÄGER u. E. UNGER:—Ber. d. D. chem. Gesellsch. **35**, 1902, 4440 und **36**, 1903, 1222.
31. K. FROMHERZ:—Hoppe-Seyler Zeitschr.-Physiol. Chem. **50**, 1906, 209 u. 241.
32. CONRAD u. REINBACH:—Ber. d. D. chem. Gesellsch. **34**, 1901, 1339.
33. CROSS u. BEVAN:—Chemiker-Zeitung No. 58, 1907,
34. SITZ:—Ber. d. Wiener Akademie **114**, IIb, 1191.
35. EKENSTEIN u. BLANKSMA:—Ber. d. D. chem. Gesellsch. **43**, 1910, 2355.
36. CUNNINGHAM u. DORÉE:—Biochem. Jour. **8**, 1914, 438.
37. M. YUKAWA:—Jour. Tokyo chem. Soc. **38**, 1917, 429.
38. T. TADOKORO u. K. OSHIMA:—Jour. Tokyo chem. Soc. **39**, 1917, 23.
39. K. KONDO u. K. OSHIMA:—Jour. Tokyo chem. Soc. **39**, 1918, 185.
40. T. TADOKORO:—Jour. College of Agr., Hokkaido Imp. Univ. Japan **10**, 3, 1922, 50.
41. S. KOMATSU and H. UEDA:—Jour. Biochem. **2**, No. 2, 1923, 291.
42. N. C. PERVIER and R. A. GORTNER:—Ind. Eng. Chem. **15**, 1923, 1167.
43. G. SCHEFF:—Biochem. Zeitschr. **147**, 1924, 94.