mit S. I. rein, die mit S. II. zwar blau, aber höchst flüchtig vorübergehend. Nach der Reinigung mit Gerbstoff und Bleioxyd wurde ein Colchicin in solcher Menge wieder erhalten, dass ich beide Reactionen bei sorgfältiger Vertheilung des Objectes gewiss zwanzigmal hätte hervorrufen können, dabei von einer Schönheit und Reinheit, die nichts zu wünschen übrig liess. 0,02 Colchicin in 1 g. Wasser gelöst, ebenso behandelt, lieferte hinreichend Material zu sämtlichen nöthigen Reactionen. Die Arbeit ist also mit minimalen Mengen auszuführen und man braucht nicht zu fürchten, dabei Colchicin zu verlieren. D.

Die Gruppe der Pectinkörper.

Von E. Reichardt in Jena.

Durch die Arbeiten von Scheibler und mir und die dabei entdeckten 2 gallertartigen Kohlehydrate, Arabinsäure oder Metarabinsäure und Pararabin, sind unbedingt früher als Pectinstoffe angesehene Körper als Kohlehydrate erwiesen worden. Vor Allem stimmt ja die Arabinsäure Scheibler's in der Darstellung und den Eigenschaften vollständig mit der Metapectinsäure Fremy's überein, wie Scheibler selbst am Vollständigsten bewiesen hat (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft VI. 612). Diese Arabinsäure findet sich gallertartig in den Rüben oder nach meinen fortgesetzten Versuchen bei jedem Pflanzengewebe in leicht als Gallerte abscheidbarer Form, in der Substanz des arabischen Gummis, des früheren Arabins, und wird durch verdünnte Schwefelsäure in einen sehr gut krystallisirbaren Zucker, Arabinose, verwandelt. Die Arabinsäure löst sich in Alkalien und wird demgemäss, ganz den Angaben Fremy's bezüglich der Darstellung der Metapectinsäure dargestellt.

Das Pararabin löst sich dagegen in verdünnten Säuren, fällbar durch Alkalien, wie Alkohol in gallertartiger

Form und geht endlich bei kürzerer Einwirkung von Alkali in Arabinsäure über, bildet dann auch Arabinose u. s. w.

Scheibler's, wie Reichardt's Untersuchungen führen für Arabinsäure, wie für Pararabin zu derselben Formel eines Kohlehydrates $C^{12} H^{22} O^{11}$.

Die Metapectinsäure bildet aber bei den Untersuchungen und Beweisen der Pectinkörper gewissermaassen den Kern, wesshalb es wohl geeignet sein dürfte, die bis jetzt über diese Körper geführten Untersuchungen kritisch zu sichten.

Payen und Braconnot *) erkannten, so weit verfolgbar, zuerst das Auftreten gallertartiger Körper, ersterer in dem Runkelrübensafte, letzterer namentlich in der Eichenrinde und der Lohe, früher hatte Guibourt **) eine Gallertsäure im rohen Zucker gefunden, die wahrscheinlich auch in der Ulmenrinde vorkomme. Braconnot unterscheidet das indifferente Pectin von der Gallertsäure oder pectinigen Säure, ersteres gehe durch Einwirkung von Ammoniak in die Gallertsäure über. Der Name Pectin wurde von Braconnot gegeben. Da hier noch keinerlei Elementaranalysen vorliegen, durch welche bestimmte Formen begrenzt und erwiesen werden, haben diese ersten Arbeiten nur die Bedeutung der Entdeckung. Uebrigens hatte Vauquelin schon 1790 die Pflanzengallerte in den Tamarinden erkannt, während Braconnot's Untersuchungen erst in den Jahren 1824—32 liegen.

Die ersten näheren Untersuchungen lieferten Mulder und Regnault. Letzterer stellte ***) „die pectische Säure“ durch Behandlung der Rüben mit kohlen saurem Natron dar, Fällen der Säure durch Chlorcalcium, Zerlegen des Kalksalzes durch Salzsäure, Wiederlösen der pectischen Säure in Ammoniak und Wiederfällen durch Salzsäure. Analysirt wird dann vorzugsweise das Silbersalz, welches jedoch I 38,38—II

*) Annal. de Ch. et Ph. XLVII, 266.

**) Journ. de Chimie med. IV, 575.

***) Journ. d. Pharm. Mai 1838. Journ. f. pract. Chemie' 1838. 14. 270.

36,95 — III 40,39 — IV 41,02 — V 38,48 Proc. Silberoxyd nach verschiedenen Darstellungen enthält. Die für sich berechnete organische Substanz ergab 4,423 — 4,85 Proc. H und 43,4 — 44,4 Proc. C., woraus Regnault für die pectische Säure die Formel $C^{11}H^7O^{10}$ ableitet,*) welche 43,61 Proc. C. und 4,5 Proc. H gebraucht, das einatomige Silbersalz würde jedoch 43,0 Proc. AgO enthalten müssen. Ein Bleisalz ergab für die organische Substanz 43,1 — 43,4 Proc. C. und 4,3 — 4,5 Proc. H; ausserdem enthielt es 48,7 Proc. PbO, während das gleichatomige Salz 42,2 Proc. verlangt, endlich führt die Analyse der reinen pectischen Säure zu 4,7 Proc. H und 43,2 Proc. C. Im Ganzen genommen stimmen diese Zahlen für C und H leidlich; hinsichtlich der Basen glaubt Regnault, dass verschieden saure Verbindungen sich bildeten. Regnault erwähnt hierbei nichts vom Aschengehalt, der so schwierig aus diesen Gallertsubstanzen zu beseitigen ist.

Mulder**) findet pectische Säure und Pectin gleich zusammengesetzt, nur verschieden nach dem Gehalte an anorganischen Substanzen. Er stellt das Pectin aus Rüben und Aepfeln dar und erhielt sehr übereinstimmende Zahlen. C schwankt zwischen 45,2 — 45,9 Proc., H zwischen 5,0 — 5,5 Proc. Das Pectin enthielt noch gegen 6 — 10 Proc. Asche, aus Kalk, Eisenoxyd und Kieselsäure bestehend. Die Formel für Pectinsäure ist $C^{12}H^8O^{10}$ und verlangt 45,47 Proc. C. und 4,95 Proc. H. Fremy***) wiederholte alle die bisher beobachteten Darstellungsweisen der Pectinkörper und ging von vorn herein von der Ansicht aus, dass hier, ähnlich den Eiweisskörpern, Uebergangsformen vorliegen, bei denen sogar wenig daran liege, die Atomgewichte zu kennen oder auszumitteln, da sie nicht stabil sein können. Er stellt zuerst Braconnot's Pectin dar, findet gleichfalls, dass es nie aschenfrei erhalten werde und findet

*) C = 6 nach den früheren Formeln.

**) Journ. f. pract. Chemie 1838. 14. 277.

***) Annal. der Chemie und Pharmacie 1840. 35. 318.

dann bei Elementaranalyse 43,5 Proc. C und 5,1—5,2 Proc. H, die Berechnung der Formel $C^{24}H^{17}O^{22}$ *) verlangt 43,2 Proc. C und 5,0 Proc. H. Hierbei wird vom Bleigehalt der untersuchten Verbindung völlig abgesehen. Die Substanz der ersten Elementaranalyse enthält nicht weniger als 77,7 Proc. PbO, diejenige der zweiten 55,5 Proc., demnach ganz verschiedene Fällungen, erhalten durch Fällern einer Auflösung von Pectin mit neutralem, essigsauren Bleioxyd. Das Pectin war dargestellt nach Entfernung des Eiweisses durch Kochen und Fällern des Filtrates mit Alkohol; als Saft diente namentlich derjenige aus Aepfeln. Mehrfache Behandlung ergab dann endlich reine Substanz, zuerst fällt oft Zucker und Aepfelsäure mit nieder. Das so gewonnene Pectin giebt in der Lösung erst nach längerem Stehen eine Abscheidung mit neutralem essigs. Bleioxyd und fand Fremy dabei 15,6 bis 16,5—22,8 Proc. PbO, mit basisch essigsaurem 49,0 Proc. PbO. Die durch Basen aus Pectin dargestellte Pectinsäure entspricht wiederum der Formel $C^{24}H^{17}O^{22}$, jedoch mit anderem, stärkeren Gehalt an Bleioxyd in den Bleiverbindungen, welche zur Analyse dienen, 30,5 Proc., 41,9 Proc., 35,0 Proc. Durch längere Einwirkung von Alkali entsteht endlich eine neue Säure — Metapectinsäure —, wiederum von derselben Formel, aber die Bleisalze haben 46,7 bis 60,0—40,5 Proc. PbO. Fremy erhielt bei der Analyse der Pectinkörper stets 5,0—5,2 Proc. H, bisweilen auch 4,4 Proc., wie Regnault früher, dies führte zur Formel $C^{24}H^{15}O^{22}$; einmal ergab Metapectinsäure auch nur 42,4 Proc. C, statt der Berechnung von 43,2 Proc.

Im Ganzen stimmen die analytischen Resultate bezüglich der berechneten Formel $C^{24}H^{17}O^{22}$ recht gut und die verschiedenen Zahlen für PbO werden auf basische oder saure Verbindungen zurückgeführt.

Fromberg**) untersucht nun auf Anregung von Mulder die Pectinkörper. Er stellt Pectinsäure aus reinem Rüben-

*) In den Annal. d. Chem. sind nur 12 C angegeben, was jedoch unrichtig ist.

**) Annal. d. Chem. u. Pharmacie 1843. Bd. 48, 56.

zellgewebe dar; durch Einwirkung von kohlens. Natron und späterem Fälln mit HCl. Bei 100° getrocknet, enthält die Pectinsäure noch 7 Proc. Asche. Der Kohlenstoffgehalt wird zu 45,12—45,98 gefunden, $H = 4,81—5,46$. Die von Fromberg aufgestellte Formel $C^{12}H^8O^{10}$ verlangt 45,48 Proc. C und 4,95 Proc. H und meint derselbe, dass Regnault, wie Fremy den Kohlenstoff zu niedrig gefunden hätten.

Chodnew*) untersucht hierauf auf Veranlassung von Liebig die Pectinkörper in sehr umfassenden Studien und kommt zu Resultaten, welche sich mehr denen von Regnault und Fremy nähern.

Pectin aus Birnen dargestellt, nach Entfernen des Eiweisses durch Fälln mit Alkohol, enthielt nach dem Trocknen bei 115° noch 8,5—8,8 Proc. Asche und gab nach Abzug der Asche 45,9—46,2 Proc. C und 5,4—5,6 Proc. H. Aus Äpfeln dargestelltes Pectin wurde endlich durch wiederholtes Lösen in stark verdünnter Säure und Fälln mit Alkohol gereinigt und enthielt dann nur noch 1,6 Proc. Asche, der Kohlenstoff betrug 43,7—43,8 Proc., $H = 5,6—5,4$. Chodnew entwickelt später daraus die Formel $C^{28}H^{21}O^{24}$, welche $C = 44,1$, $H = 5,5$ verlangt.

Als Schlussresultat erhält Chodnew die Formeln für Pectin = $C^{28}H^{21}O^{24}$, pectinige Säure = $C^{28}H^{21}O^{25}$, Pectinsäure = $C^{28}H^{20}O^{26}$ und Ueberpectinsäure = $C^{28}H^{19}O^{27}$, wogegen ihm das von Pectin befreite Fruchtmark von Äpfeln und Rüben die Formel der Kohlehydrate = $C^{28}H^{22}O^{22}$ ergibt.

Die Analysen treffen mit den Berechnungen sehr gut, die Metapectinsäure Fremy's erhält Chodnew nicht in den von diesem Chemiker angegebenen Eigenschaften und bestreitet Chodnew überhaupt die identische Zusammensetzung der Pectinkörper, jedoch giebt er an, dass es z. B. sehr schwer werde, reine pectinige Säure aus Stachelbeeren zu gewinnen, da immer Farbstoff oder auch vielleicht eine

*) Annal. de Chem. u. Pharmacie 1844. Bd. 51, 355.

andere Substanz mit anhängt. Chodnew fand 2 sehr übereinstimmende Resultate mit 44,4 Proc. C und 5,8 Proc. H (die Formel des Kohlehydrates $C^{12}H^{10}O^{10}$ verlangt 44,4 Proc. C und 6,2 Proc. H.)

Die noch jetzt als Grundlage für die Auffassung der Gruppe der Pectinkörper dienende Arbeit von Fremy erschien in den Annal. de Chim. et Physic. 3. Ser. T. 24. (Annalen der Chemie u. Pharmacie 1848. Bd. 67. 257 u. f.). „Untersuchungen über das Reifen der Früchte.“ In derselben entwickelt der Autor seine Anschauungen über die Pectinkörper weiter und nimmt als einfachste Form und Grundlage die Metapectinsäure an, von der Zusammensetzung $C^8H^5O^7 + 2HO$, die anderen Pectinkörper sind nur Multipla dieser Grundform. Während bei den früheren Untersuchungen die gefundene und berechnete Zusammensetzung gut oder doch wenigstens leidlich stimmten, zeigen sich bei diesen Untersuchungen so gewaltige Differenzen, dass man schon aus diesen die Richtigkeit aller Angaben bezweifeln muss.

Bei der Metapectinsäure finden sich folgende Resultate:

Berechnet.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
C ⁸	44,04	43,77	43,00	43,88
H ⁵	4,58	4,38	4,98	4,42
O ⁷	51,38	51,85	52,02	51,70.

Bei I und III ist demnach weniger H gefunden, bei II weit mehr und $\frac{8}{10}$ Proc. C weniger. Die Bleisalze sollen 2basisch und 3basisch sein und verlangen ersteres 67,2 Proc. PbO, gefunden wurden 67,5—68,8 Proc., letzteres 75,4 Proc., gefunden wurden 73,4—74,2 Proc.

Die nächstfolgende Säure, Parapectinsäure, soll die Zusammensetzung haben $C^{24}H^{17}O^{23}$.

Berechnet.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	41,76	41,79	41,47	41,75
H	4,93	4,93	5,36	4,62
O	53,31	53,28	53,17	53,63,

nach dem Trocknen bei 150° findet dann Fremy die organische Substanz noch als $C^{24}H^{15}O^{21}$.

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	44,04	44,40	43,43	43,83
H	4,58	4,88	4,78	4,49
O	51,38	50,72	51,79	51,68.

Die Pectinsäure selbst lässt sich schwieriger rein darstellen und erhält die Formel $C^{32}H^{22}O^{30}$ aus folgenden Resultaten:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	42,29	41,35	41,30	41,55
H	4,84	4,56	5,02	4,75
O	52,87	54,09	53,68	53,70.

Die Analyse eines Bleisalzes stimmt besser, denn sie verlangt 44,03 C, 4,58 H und es werden gefunden 43,91 C und 4,87 H, jedoch enthält das Salz 35 Proc., 33,1 Proc., 32,7 Proc. PbO, während die Formel 33,8 Proc. verlangt. Der pectinsaure Baryt verlangt 26,0 Proc. BaO, Fremy findet 26,8 Proc., 26,4; 25,7; 25,3.

Die Pectosinsäure erhält die Formel:

	Berechnet.	Gefunden.
C^{32}	41,48	41,08
H^{23}	4,97	5,25
O^{21}	53,55	53,67

und nach Verlust von $2HO$

C^{32}	43,14	42,91
H^{21}	4,71	5,18
O^{29}	52,15	51,91.

Das bei 150° getrocknete Bleisalz gab 32,7 Proc. PbO, die Rechnung verlangt 33,4 Proc.; das Barytsalz müsste 25,3 Proc. BaO enthalten, gefunden wurden 24,1 und 24,7 Proc.

Das Metapectin erhält die Formel $C^{64}H^{46}O^{62}$.

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	41,48	41,85	41,42	42,17
H	4,97	5,58	5,60	5,44
O	53,55	52,57	52,98	52,39.

Die 2 letzten Analysen beziehen sich auf das Bleisalz, die erste auf bei 140° C. getrocknetes Metapectin.

Das Parapectin besitzt die gleiche Formel und ergibt:

	Berechnet.	Gefunden.					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	41,48	41,97	42,42	43,77	42,88	41,51	41,95
H	4,97	5,98	5,53	5,41	5,68	5,48	5,42
O	53,55	52,05	52,05	50,82	51,44	53,01	52,63.

III, IV und V bezeichnen Parapectin aus 3 auf einander folgenden Reinigungen, VI ist mit dem Bleisalze erhalten, das letztere verlangt theoretisch 19,4 Proc. PbO, gefunden wurden 18,8 und 19,6 Proc., das einbasische Bleisalz verlangt 10,6 Proc. PbO, gefunden wurden 11,9 Proc.

Fremy selbst macht auf die Schwankungen der Analysen aufmerksam und schreibt sie der niederen Reinheit der Proben zu; selbst bei den beststimmenden Analysen differirt der Wasserstoff noch um 0,5 Proc., bei I sogar über 1 Proc.

Am besten stimmen die Analysen für Pectin selbst:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C ⁶⁴	40,67	39,71	39,51	40,54
H ⁴⁸	5,08	5,49	5,55	5,47
O ⁶⁴	54,25	54,80	54,94	53,99.

Die Uebergänge der einzelnen Pectinkörper in einander erfolgen namentlich bei Einwirkung von Säuren oder Basen oder es werden auch nur Formen derselben angenommen, um bestimmte Erscheinungen bei dem Reifen der Früchte zu erklären, so die Pectose. Ohne Frage genügen nur sehr wenige dieser Analysen von Fremy den jetzigen Anforderungen, Fremy selbst legt ja weit mehr Gewicht auf seine Theorie des Reifens der Früchte, als auf analytische Beweise.

Vergleicht man jedoch die von Anfang an festgestellten analytischen Resultate der verschiedenen Forscher, so ergibt sich folgender Einblick:

Regnault bestimmt die pectische Säure in den sehr hygroskopischen, bei 140—150° getrockneten Salzen,

namentlich aus dem Silbersalze und gelangt zur Formel $C^{11}H^7O^{10}$.

Mulder findet für pectische Säure und Pectin dieselbe Zusammensetzung und die Formel $C^{12}H^8O^{10}$.

Fremy stellt in der ersten Arbeit für Pectin, Pectinsäure und Metapectinsäure die gleiche Formel auf = $C^{24}H^{17}O^{22}$, (oder $C^{12}H^{8\frac{1}{2}}O^{11}$) die Verschiedenheit beruht in der Basicität namentlich der Bleisalze.

Fromberg erhält die Pectinsäure mit noch 7 Proc. Asche, kommt aber wieder zur Formel von Mulder $C^{12}H^8O^{10}$.

Chodnew erhält für pectinige Säure, Pectinsäure, Ueberpectinsäure und Pectin verschiedene Formeln, bestreitet überhaupt die identische Zusammensetzung der Pectinkörper und gelingt es ihm nicht, die Metapectinsäure Fremy's darzustellen.

Endlich folgt die Veröffentlichung der Arbeit Fremy's über das Reifen der Früchte, welche alle Pectinkörper auf die einfachste Formel der Metapectinsäure = $C^8H^5O^7$ zurückführt.

Regnault.
Pectische Säure.

	Berechnet.	Gefunden.
	a. b.	
C^{11}	43,61 — 43,14	43,4 — 34,4
H^7	4,53 — 4,57	4,4 — 4,85
O^{10}	51,86 — 52,29	

Pectin- u. pect. S. Mulder. Fromberg.
Berechnet. Gefunden.

	a. b.		
$C^{12} =$	45,47 — 45,0	45,2 — 45,9	45,1 — 45,98
$H^8 =$	4,95 — 5,0	5,0 — 5,5	4,8 — 5,46
$O^{10} =$	49,58 — 50,0.		

Fremy 1840.

1848.

	Berechnet.	Gefunden.		Berechnet.	Gefunden.
	a. b.				
C^{24}	43,20 — 42,73	43,5	C^8	44,04	43,0 — 43,9
H^{17}	5,02 — 5,04	5,1 — 5,2	H^5	4,58	4,4 — 5,0
O^{22}	51,78 — 52,23		O^7	51,38.	

Unter b sind die heutigen Berechnungen $C = 12$ angegeben; Fremy's Angaben beziehen sich für 1840 auf die sämtlichen Pectinkörpern zu Grunde gelegte Formel, 1848 auf die von ihm als einfachste Grundlage bezeichnete Metapectinsäure.

Seit dieser Zeit sind keinerlei Untersuchungen über die Pectinkörper erschienen mit Ausnahme einiger Angaben über das Vorkommen derselben oder die Darstellung, so von Städe (Annal. Ch. u. Pharm. Bd. 131. S. 244) in den Runkelrüben, von Wiessner (Sitzungsber. der Wiener Acad. Nov. 1864) desgleichen, bis endlich Scheibler (s. oben) dem Vorkommen der Pectinstoffe wiederum in den Zuckerrüben Aufmerksamkeit zuwendet. Diese Arbeiten bestätigen meist die Angaben Fremy's und Anderer über die Abscheidung oder das Auftreten der Gallerte gebenden Stoffe, beschäftigen sich aber nicht weiter mit der elementaren Zusammensetzung. Scheibler bewies sodann durch zahlreiche Elementaranalysen, dass die als Metapectinsäure bezeichnete Substanz Fremy's, genau nach der von Letzterem angegebenen Weise bereitet, ein Kohlehydrat sei, mit Schwefelsäure Zucker gebend, den er zuerst, noch auf die Pectinkörper fussend, Pectinose nannte. Die späteren Arbeiten dehnten sich auf das Arabische Gummi aus, in welchem Scheibler dieselbe Substanz nur nicht von so Gallerte gebender Eigenschaft fand und nunmehr erhielt dieses Kohlehydrat die Bezeichnung Arabin, die gallertige Form Metarabin, der daraus darstellbare Zucker Arabinose oder Gummizucker und diese Untersuchungen stimmen, nach allen Seiten hin beleuchtet, mit den jetzigen Forderungen der Analyse überein.

Arabin, wie Metarabin besitzen übrigens die den Kohlehydraten sehr oft eigene Beschaffenheit einer schwachen Säure, ganz wie die früher dafür angesprochenen Pectinkörper.

Meine Untersuchungen schlossen sich unmittelbar denjenigen Scheiblers an, während aber Scheibler das Gallert gebende Pflanzenzellgewebe mit Alkalien behandelte,

um der fraglichen Metapectinsäure näher zu kommen, richtete ich meine Aufmerksamkeit auf das Verhalten desselben Zell-Gewebes gegen verdünnte Säuren und hierbei wurde ein weiteres Kohlehydrat erwiesen, Pararabin, genau von derselben Zusammensetzung wie das Arabin, $C^{24}H^{22}O^{22}$, genau von derselben gallertigen Beschaffenheit, aber unlöslich in Alkali, bei längerer Einwirkung jedoch übergehend in Arabin und dann auch denselben Zucker, Arabinose, liefernd. Das Pararabin ist aber mehr indifferent, nicht Säure, oder in weit niederem Grade und besitzt demnach wiederum ganz dieselben Eigenthümlichkeiten wie einige der besprochenen sog. Pectinkörper.

Vergleicht man aber die Arbeiten über diese von Fremy namentlich festgehaltene Gruppe der Gallert gebenden, stickstofffreien Pflanzensubstanzen, so ist gar nicht zu leugnen, dass Darstellung und Analyse eine unendliche Menge von Einwürfen von vorn herein heraufbeschwören.

Legt man die von Fremy ausgesprochene einfachste Formel der Metapectinsäure $C^8H^5O^7$ zu Grunde, so beträgt der gesammte Unterschied gegenüber einem Kohlehydrat H^2 ; gewiss kann man nicht annehmen, dass eine solche Reihe ausgezeichneten Forscher, wie Mulder, Regnault, Chodnew, Fromberg und endlich Fremy nur mit Fehlern in der Analyse gearbeitet hätten, aber wohl erlaubt ist der Einwand, dass alle diese Substanzen gemäss der etwas rohen directen Abscheidung aus Pflanzensäften noch Gemenge gewesen. Aus den Angaben aller dieser Analytiker geht hervor, dass sie selbst Gemenge mit Aepfelsäure u. s. w. zuerst erhalten und wahrscheinlich noch behalten haben. Denn nur so lässt es sich erklären, wie man zu so verschiedenen Resultaten gelangen konnte.

Mulder und Fromberg finden die Formel $C^{12}H^8O^{10}$, Regnault $C^{11}H^7O^{10}$, die bedeutende Differenz von CH lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass hier völlig andere Substanzen, andere Gemenge vorlagen, unter denen Fromberg und Mulder schon mit mehr Kohlehydrat haltenden arbeiteten. Regnault's Resultate schliessen sich

am Besten an Fremy an, welcher früher (1840) die Formel $C^{24}H^{17}O^{22}$ feststellte, dann $C^8H^5O^7$, aber die Differenzen in der letzten, gewissermaassen schliessenden Arbeit von Fremy bei den analytischen Resultaten sind so bedeutend, dass kein Kritiker sie unbeanstandet lassen wird. Kaum eine gut stimmende Analyse (mit Berechnung der Formel) ist zu finden und liegt endlich eine solche vor, so stimmen wieder nicht die Salzverbindungen. Ohne die ansprechende Theorie über das Reifen der Früchte würde jeder Sachverständige die untersuchten Körper als Gemenge verschiedener Art bezeichnen müssen.

Chodnew, dessen Analysen am Besten stimmen, erhielt nun ganz andere Resultate, die gar nicht mit denen der Vorgänger zu vergleichen sind, denn seine Pectinkörper haben ungleiche Zusammensetzung, die Metapectinsäure bestreitet er überhaupt in der Existenz und seine Formeln sind

für Pectin = $C^{28}H^{21}O^{24}$, pectinige Säure $C^{28}H^{21}O^{25}$

„ Pectinsäure $C^{28}H^{20}O^{26}$, Ueberpectinsäure $C^{28}H^{19}O^{27}$.

Das Pectin von Chodnew unterscheidet sich demnach, bei der hohen Formel, nur durch H^3 von einem Kohlehydrat.

Poumarède und Figuier*) gelangen bei ihren Untersuchungen der Holzfaser zu einer gallertartigen Substanz des Holzes, durch Seifensiederlauge demselben entzogen und durch Salzsäure gefällt, sodann wiederholt in verdünntem Natron gelöst und durch Alkohol gefällt, wieder in Ammoniak gelöst und mit Essigsäure und Alkohol gefällt. (Metarabin Scheibler's). Sie gelangen dabei zu einer von der Holzfaser wenig abweichenden Zusammensetzung und finden 43,0—43,9 Proc. C und 5,9—6,3 H, die Formel $C^{34}H^{42}O^{21}$ verlangt 43,2 % C und 6,3 Proc. H. Endlich stellen sie Pectin dar und finden in dem gereinigten, normalen Pectin noch 8—9 Proc. Asche, viel Eisen haltend, sie finden dann eine von den Kohlehydraten wenig abweichende Zusammensetzung, weniger H, schieben dies aber auf

*) Journ. d. Pharm. 12, 81. Annal. d. Chem. u. Pharm. 1848, 64, 387.

noch vorhandene Verunreinigungen, namentlich Fe^2O^3 , welches durch H reducirt würde.

Mulder beschreibt*) eine gallertartige Substanz, bei Einwirkung der Salpetersäure auf Holzfaser erhalten, und erhält dafür die Formel $\text{C}^{24}\text{H}^{21}\text{O}^{21}$, demnach Kohlehydrat.

Fremy**) erhält bei der Einwirkung von 200°C . auf Pectin eine Pyropectinsäure von der Zusammensetzung $\text{C}^{12}\text{H}^9\text{O}^9$.

Chodnew bemerkt, dass man namentlich aus unreifen Stachelbeeren die pectinige Säure leicht nicht rein erhalten und fand bei solcher

C	44,44	44,38	$\text{C}^6 =$	44,44
H	5,80	5,80	$\text{H}^{10} =$	6,17
O	49,76	49,82	$\text{O}^5 =$	49,39.

Man sieht, diese Mischung liegt dem Kohlehydrat unendlich nahe.

Will man nicht die Theorie, sondern die Zahlenbelege der Analyse entscheiden lassen, dann müssten unbedingt die Resultate von Chodnew, auf keinen Fall diejenigen von Fremy festgehalten werden und dennoch bestach die Theorie des Reifens der Früchte so sehr, dass man allüberall in den Lehrbüchern des Letzteren Anschauung wiedergegeben findet, kaum der anderen Forscher nur gedacht. Allein, nachdem 2 gallertartige Kohlehydrate wohl erkannt und bestimmt wurden, ganz analog den Pectinstoffen dargestellt, ferner erwiesen ist, dass auch die Substanz des arabischen Gummis derselbe Stoff ist, wie die früher von Fremy benannte Metapectinsäure, d. h. übereinstimmt mit der Metarabinsäure Scheibler's, und Pararabin, wie Metarabinsäure und Arabinsäure denselben Zucker, die Arabinose, liefern, ersteres indem es vorher in die andere Modification übergeht, ist man jedenfalls berechtigt, auszusprechen, dass eine Reihe von Kohlehydraten hier entdeckt wurde, welche eine schon längst fühlbare Lücke ausfüllen.

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 1846. Bd. 60. S. 334.

**) Arbeit von 1848.

Diese Gallert-gebenden Kohlehydrate schliessen sich den Gummiarten an, wie bei der Arabinsäure schon erwiesen, den schleimigen Stoffen und namentlich den Substanzen der Algen, Flechten, wie von Agar-Agar gleichfalls erwiesen wurde*), sie bilden den Uebergang von den in Wasser leicht löslichen Kohlehydraten zu dem unlöslichen Gewebe der Pflanzen, der eigentlichen, unverdaulichen Cellulose.

Die Gruppe der Pectinkörper noch jetzt festzuhalten, ist wohl nicht möglich, nachdem gerade Fremy's erster und einfachster Pectinstoff, die Metapectinsäure, als Kohlehydrat erkannt wurde, und, wie oben hervorgehoben, überhaupt die analytischen Resultate keinesfalls berechtigen, diese Stoffe in der theoretisch aufgefassten Zusammensetzung zu beweisen. Nach den eigenen Angaben aller der Forscher, welche sich dem eingehenderen Studium der Pectinkörper widmeten, ist es vielmehr glaublich, dass sie immer noch Gemenge mit etwas sauerstoffreicheren Substanzen vor sich hatten, gleichmässig hier und da zusammengesetzt, weil die Darstellung einen oft mühevollen, gleichmässigen Verlauf nahm. Andererseits ist es eben so leicht möglich, dass auch schon Umänderungen vorlagen, Oxydationsproducte, wie sie hier gerade bei diesen Stoffen so häufig bei Einwirkung von Alkalien auftreten. Jedoch ist der Unterschied in der Mischung, gegenüber dem Kohlehydrat auch so unbedeutend, dass derselbe einzig und allein in zurückgehaltener anorganischer Substanz, welche bei der Untersuchung der Blei- und anderen Verbindungen übersehen wurde, liegen kann.

Was nun die Theorie des Reifens der Früchte anbelangt, die zuerst und so ansprechend von Fremy gegeben wurde, so erleidet dieselbe dadurch, dass gallertgebende Kohlehydrate an die Stelle der ungewissen Pectinformen treten, wenig Abbruch und die nur theoretische Existenz der Pectose u. s. w.

*) Diese Zeitschr. Bd. 209. 107.

war ja von jedem Chemiker in Frage gestellt worden, der die Zahlenbelege der Analyse erst als Beweismittel verlangte.

Jena im Juli 1876.

Ueber Kreosot und Carbolsäure.

Von Adolph Grätzel in Hannover.

Es wurde mir vor einiger Zeit Morson'sches Kreosot aus Holztheer, welches in England, seines angenehmen Geruches wegen, dem Buchenholztheerkreosot vorgezogen wird, zur Untersuchung zugesandt, was mich veranlasste, vergleichende Reactionen mit dem englischen Kreosot, dem Buchenholztheerkreosot und der Carbolsäure anzustellen.

Zu diesem Versuche wurden krystallisirte Carbolsäure, sehr gereinigtes Buchenholztheerkreosot des Handels, welches zwischen 200° und 226° Cels. vollständig überdestillirte, sowie aus der Kaliverbindung des Letzteren, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether gereinigt, darauf durch fractionirte Destillation gewonnenes chemisch reines Guajacol und Kresol, — genommen.

Die Kreosote und Carbolsäure wurden in heissem Wasser gelöst, die Lösung erkalten gelassen und filtrirt.

Es ergab: