0,1634 g lieferten 0,0636 g Au.

Gefunden: Berechnet für $C_{10}H_{15}NO, HCl + AuCl_3$:
 Au 38,92 39,00.

Das Golddoppelsalz, welches aus Merck'schem Pseudoephedrinhydrochlorid erhalten war, ergab:

0,1536 g enthielten 0,0597 g Au.

Gefunden: Berechnet für $C_{10}H_{15}NO, HCl + AuCl_3$:
 Au 38,88 39,00.

Vergleicht man an der Hand der nachstehenden Tabelle die Eigenschaften des Isoephedrins und des Pseudoephedrins, so ergibt sich

	Isoephedrin	Pseudoephedrin
Freie Basen	Tafelförmige Krystalle Schmp. 117° [α] _D + 49,07°	Tafelförmige Krystalle Schmp. 116,5° [α] _D + 49,83°
Hydrochloride . . .	Farblose Nadeln Schmp. 179–180° [α] _D + 62,15°	Farblose Nadeln Schmp. 179° [α] _D + 62,05°
Golddoppelsalz . . .	Gelbe Nadeln Schmp. 125–126°	Gelbe Nadeln Schmp. 125–126°

eine derartige Uebereinstimmung, daß beide Basen als identisch anzusprechen sind. Es wird somit Ephedrin durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure zu Pseudoephedrin umgelagert.

171. Ueber das Robinin.

Von N. Waliaschko.

Erste Mitteilung¹⁾.

(Eingegangen den 8. I. 1904.)

Der größte Teil des Robinins, welches ich zu meinen Untersuchungen verwendete, wurde von mir aus den frischen Akazienblüten die in der Gegend um Marburg gesammelt waren, dargestellt, ein kleinerer Teil war mir von Herrn Geh. Rat E. Schmidt zur Verfügung gestellt. Die frisch gesammelten Blüten wurden hierzu zweimal mit Wasser 2 Stunden lang im Dampfkessel ausgekocht und die Masse jedesmal heiß ausgepreßt. Aus den heiß ausgepreßten und durch Leinwand durchgeseihten Auskochen krystallisierte beim Erkalten

¹⁾ Vergl. dieses Archiv 1904, 220.

direkt das unreine Robinin aus. Die zweiten Auskochungen dienten, nachdem sie erkaltet und von dem auskrystallisierten Robinin abgegossen waren, zum Auskochen von neuen Mengen der frischen Blüten. Die so erhaltenen konzentrierten Auskochungen wurden alsdann einige Tage an einem kühlen Orte stehen gelassen, darauf das ausgeschiedene Robinin gesammelt und mit heißem Alkohol ausgezogen.

Die weingeistige Lösung, welche alles Robinin enthielt, wurde hierauf durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand mit kochendem Wasser verdünnt, heiß filtriert und wieder einige Tage stehen gelassen. Hierbei krystallisierte ziemlich reines Robinin aus, das zur vollständigen Reinigung nur noch wiederholt aus Wasser umkrystallisiert wurde.

Die von dem direkt auskrystallisierten Rohrobinin getrennten Flüssigkeiten wurden auf dem Dampfbade bis zur Sirupdicke eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Die so erhaltenen alkoholischen Auszüge wurden alsdann von Alkohol durch Destillation befreit, der Rückstand mit etwas Robinin geimpft und krystallisieren gelassen. Ungeachtet der wiederholten Reinigung mit Alkohol, konnte aus diesem Extrakte jedoch nur wenig Robinin noch erhalten werden.

Nach diesem Verfahren wurden 60 kg frische Akazienblüten behandelt, und daraus 87 g oder 0,145 % Robinin gewonnen.

Aus den getrockneten Akazienblüten gelingt es direkt nicht, das Robinin durch Wasser auszuziehen, da dieselben ein das Glykosid leicht spaltendes Ferment enthalten. Man muß daher die getrockneten Blüten mit heißem Alkohol ausziehen, die alkoholischen Auszüge von Alkohol durch Destillation befreien, den Rückstand hierauf mit Wasser auskochen, um das durch Chlorophyll grün gefärbte Wachs zu entfernen und die so schließlich erzielte Lösung heiß filtrieren. Beim Erkalten derselben krystallisiert dann ziemlich reines Robinin aus.

Das von mir gewonnene Robinin zeigt fast alle Eigenschaften des Robinins von Zwenger und Dronke. Es bildet ein krystallinisches, blaßgelbes Pulver, ohne Geschmack und Geruch. Unter dem Mikroskop betrachtet, besteht es aus gelblichen, feinen Nadeln, die denen des Rutins sehr ähnlich sind. Das Robinin löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser (etwa 1 : 50), sehr wenig dagegen in kaltem Wasser (etwa 1 : 3000). In kaltem Aethylalkohol und in heißem Methylalkohol ist das Robinin wenig löslich, jedoch löst es sich in heißem Aethylalkohol leicht auf.

Das getrocknete Robinin fängt bei 188° C. an zusammenzusintern und schmilzt bei 195° C. zu einer dicken Flüssigkeit. Nach Zwenger und Dronke sintert es bei 190° zusammen und schmilzt bei 195°.

Das Robinin färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure tief orange; es löst sich dabei zunächst auf, jedoch scheidet die Lösung alsbald einen gelben Niederschlag aus. Mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 färbt es sich zunächst braungelb, alsbald löst es sich jedoch zu einer gelben Flüssigkeit, die allmählich schmutzig violett wird.

Die kaltgesättigte wässrige Lösung des Robinins ist fast farblos und zeigt eine neutrale Reaktion gegen Lackmus. Diese Lösung färbt sich auf Zusatz von Bleiacetat gelb; Bleiessig bewirkt außerdem noch einen blaßgelben Niederschlag. Die wässrige Robininlösung reduziert Silbernitrat, Goldchlorid und Fehling'sche Kupferlösung. Stark verdünnte Eisenchloridlösung färbt dieselbe dunkelbraun, beim Erhitzen schwach gelb. Nach Zwenger und Dronke ruft Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung mit einem schwachen Stiche in das Grünliche hervor. Diese Färbung erhält man jedoch nur bei Anwendung eines Ueberschusses von Eisenchlorid.

Von ätzenden und kohlensauren Alkalien und Ammoniak wird das Robinin leicht mit goldgelber Farbe gelöst, die sich beim Stehen an der Luft nicht verändert.

Die Auflösung des Robinins in kochendem Wasser ist hellgelb gefärbt, auf Zusatz von einer Säure wird sie fast farblos.

1. 0,1910 g des bei 110° getrockneten Robinins gaben 0,3728 g CO₂ und 0,0942 g H₂O.

2. 0,2350 g gaben 0,4600 g CO₂ und 0,1144 g H₂O.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Im Mittel	C ₈₈ H ₄₀ O ₁₉ :
C	53,23	53,38	53,30%	53,49%
H	5,52	5,45	5,48 „	5,44 „

0,2320 g des bei 100° C. getrockneten Robinins gaben 0,4498 g CO₂ und 0,1216 g H₂O.

	Gefunden:	Berechnet für C ₈₈ H ₄₀ O ₁₉ + ½ H ₂ O:
C	52,87%	52,85%
H	5,86 „	5,51 „

Die gleichen Resultate ermittelte Dr. C. Feist (s. S. 223) bei der Analyse des bei 100° getrockneten Robinins. Hieraus geht hervor, daß dieses Rhamnosid, bei 100° getrocknet, noch ½ H₂O enthält.

Krystallwassergehalt des Robinins. Die betreffenden Bestimmungen zeigten, daß das Robinin im lufttrockenen Zustande 7½ Moleküle Krystallwasser enthält. Hiervon entweichen 7 Moleküle beim Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure und beim Erhitzen bis zu 100° C., der Rest (½ H₂O) ist fester gebunden, da derselbe erst bei 105—110° C. entweicht.

Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure.

1. 0,2268 g Robinin verloren 0,0332 g Wasser.

2. 0,2774 " " " 0,0398 " "

Gefunden:

Berechnet für

	1.	2.	Im Mittel	$(C_{83}H_{40}O_{19} + \frac{1}{2}H_2O) + 7H_2O$:
H ₂ O	14,64	14,35	14,49 %	14,41 %.

Trocknen bei 95–97° C.

3. 0,4306 g Robinin verloren 0,0638 g Wasser.

4. 2,0506 " " " 0,3022 " "

Gefunden:

Berechnet für

	3.	4.	Im Mittel	$(C_{83}H_{40}O_{19} + \frac{1}{2}H_2O) + 7H_2O$:
H ₂ O	14,82	14,74	14,78 %	14,41 %.

Trocknen bei 105–110° C.

1. 0,4306 g Robinin verloren 0,0668 g Wasser = 15,51 %

2. 2,0506 " " " 0,3122 " " = 15,22 "

3. 0,2268 " " " 0,0350 " " = 15,43 "

4. 0,2774 " " " 0,0426 " " = 15,36 "

5. 1,1682 " " " 0,1798 " " = 15,39 "

6. 1,6444 " " " 0,2540 " " = 15,45 "

Mittel 15,39 %.

Gefunden im Mittel:

Berechnet für $C_{83}H_{40}O_{19} + 7\frac{1}{2}H_2O$:H₂O 15,39 %

15,43 %.

Das bei 105–110° getrocknete Robinin gab beim Erhitzen auf 120° C. kein Wasser mehr ab. Wasserfreies Robinin ist sehr hygroskopisch. Das Robinin verwittert bei der Zimmertemperatur nur sehr wenig. Die Wasserbestimmung von Robinin, das über zwei Jahre aufbewahrt war, zeigte, daß es noch 7 Moleküle H₂O enthielt.

0,7970 g Robinin verloren bei 110° C. 0,1156 g Wasser.

Gefunden:

Berechnet für $C_{83}H_{40}O_{19} + 7H_2O$:H₂O 14,50 %

14,56 %.

Spaltung des Robinins durch verdünnte Säure.

Das Robinin wird leicht durch Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure gespalten. Behufs quantitativer Bestimmung der Spaltungsprodukte wurde die abgewogene Menge des Robinins in 100 Teilen kochendem Wasser gelöst, dann verdünnte Schwefelsäure so viel zugesetzt, daß die Flüssigkeit nicht mehr als 1 % davon erhielt, und hierauf das Gemisch eine Stunde auf einem Luftbade gekocht. Die Spaltung beginnt hierbei nach kurzer Zeit und füllt sich die Flüssigkeit infolgedessen mit feinen gelben Nadeln des Robigenins. Am anderen Tage wurde alsdann das Robigenin auf

einem gewogenen Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

1. 0,6466 g wasserfreies Robinin gaben 0,2490 g des bei 105° getrockneten Robigenins.

2. 1,7384 g desselben gaben 0,6714 g des bei 105° getrockneten Robigenins.

Es wurde bemerkt, daß das Robigenin beim Trocknen auf dem Filter bei 105° nur schwierig sein Wasser abgibt, deswegen wurde das Trocknen bei den weiteren Bestimmungen bei 130° C. ausgeführt. Hierzu wurde das Robigenin zuerst mit dem Filter bei 100° C. getrocknet, dann in einem aliquoten Teile desselben der Wassergehalt bei 130° bestimmt und dieser auf ganze Menge umgerechnet.

3. 0,6912 g wasserfreies Robinin gaben 0,2688 g des bei 130° getrockneten Robigenins.

4. 0,6820 g wasserfreies Robinin gaben beim Spalten durch Salzsäure unter eben denselben Umständen 0,2635 g des bei 130° getrockneten Robigenins.

	Gefunden:					Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	Im Mittel	$C_{33}H_{40}O_{19}$:
Robigenin	38,51	38,62	38,89	38,64	38,66%	38,64%

Die Spaltungsprodukte des Robinins.

Zucker.

Die nach der Spaltung und dem Abfiltrieren des Robigenins gewonnene farblose Flüssigkeit reduzierte stark die Fehling'sche Kupferlösung. Behufs Ausscheidung des vorhandenen Zuckers wurde sie durch Baryumkarbonat von Schwefelsäure befreit und alsdann vorsichtig auf ein kleines Volum eingedampft. Die beim Eindampfen noch ausgeschiedenen Baryumsalze wurden abfiltriert und die Flüssigkeit hierauf bis zum dünnen Sirup eingeeengt. Dieser Sirup lieferte, nachdem er durch Lösen in Alkohol noch gereinigt worden war, beim Stehen

Rhamnose

in gut ausgebildeten, ziemlich großen Krystallen. Die Krystallisation der Rhamnose tritt schnell ein beim Impfen des Sirups mit einer Spur von Rhamnose aus Quercitrin. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt, mit 50%igem Alkohol ausgewaschen und wiederholt aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert.

Die Rhamnose aus dem Robinin scheidet sich aus Alkohol und aus Wasser in schönen, farblosen, glänzenden, ziemlich großen Krystallen aus, schmeckt angenehm süß, löst sich leicht in heißem Alkohol und in Wasser und schmilzt bei 92—93° C.

Beim vorsichtigen Trocknen im Luftbade bei 50—100° C. verliert sie ein Molekül Wasser.

0,2668 g Rhamnose verloren 0,0252 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{12}O_5 \cdot H_2O$:
H ₂ O 9,45%	9,89%.

0,2114 g Rhamnose gaben 0,3070 g CO₂ und 0,1462 g H₂O.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}O_6$:
C 39,61%	39,54%
H 7,74 „	7,75 „

Beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat liefert die Rhamnose aus Robinin ein Osazon, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bei 100° getrocknet bei 181—182° C. schmilzt.

Die erhaltene Rhamnose drehte den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. Die Beobachtungen wurden im Halbschattenapparat von Laurent bei 19° C. in 2 Dezimeter langer Röhre ausgeführt.

Konzentration der Lösung	Zeit nach dem Auflösen	α	$[\alpha]_D$
1. 2,5232 g Rhamnosehydrat in 25 ccm	24 Std.	+ 1,667°	+ 8,26°
2. 2,5822 g in 25 ccm . .	24 „	+ 1,717°	+ 8,31°
3. 2,5455 „ „ 25 „ . .	7 Min.	— 0,38°	— 1,86°
	11 Min.	0°	
	1 Std. 10 Min.	+ 1,60°	+ 7,86°
	24 Std.	+ 1,60°	+ 7,86°.

Diese Beobachtungen stimmen ziemlich gut mit den von Schnelle und Tollens (Ann. 271, 65, [1892]) überein, da von diesen Forschern bei 20° C. die Anfangsdrehung (8 Minuten nach der Auflösung) $[\alpha]_D = -1,56^\circ$, nach 9½ Minuten = 0° und die Enddrehung nach 1 Stunde 6 Minuten = + 8,5° gefunden wurde.

Nach der Ausscheidung der Rhamnose verblieb ein Sirup, der nur nach sehr langem Stehen erst zu einem Krystallbrei erstarrte. Die erstarrte Masse zeigte, zum Unterschied von der Rhamnose, eine mattweiße Farbe; unter dem Mikroskop konnten jedoch feine, gut gebildete Krystalle, oft langgestreckte Sechsecke, beobachtet werden.

Dieser krystallinisch erstarrte Sirup gährte direkt nicht mit Hefe. Beim Erhitzen der Siruplösung mit dem essigsauren Phenylhydrazin bildete sich ein Osazon, das anfänglich bei 178° C. schmolz. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz es jedoch, wie Rhamnoseosazon, bei 181—182° C.

Um mich zu überzeugen, ob das Robinin außer Rhamnose noch einen Zucker enthält, wurde eine quantitative Rhamnosebestimmung

nach der Phloroglucinmethode (s. S. 245) ausgeführt. Der Rhamnosegehalt wurde mittelst des von mir ermittelten Faktors nach der

Formel $X = 100 \cdot \frac{F \text{ Ph}}{S}$ berechnet.

Zu dieser Formel bedeuten:

F = Faktor = 1,93.

Ph = das Gewicht des erhaltenen Phloroglucids.

S = die abgewogene Menge des Robinins.

1. 0,4924 g wasserfreies Robinin gaben 0,1250 g Phloroglucid.

2. 0,4926 " " " " 0,1258 " "

	Gefunden:			Berechnet für $C_{88}H_{40}O_{19}$
	1.	2.	Im Mittel	(zwei Mol. $C_6H_{14}O_6$):
Rhamnose, $C_6H_{14}O_6$	48,99	49,29	49,14 %	49,20 %.

Nach dem ermittelten Robigeningehalt muß das Robinin drei Zuckermoleküle enthalten; die Rhamnosebestimmungen haben jedoch ergeben, daß das Robinin nur zwei Moleküle Rhamnose liefert. Es mußte somit noch eine andere Zuckerart bei der Spaltung des Robinins gebildet werden. Ich prüfte daher zunächst die nach der Destillation des Robinins mit Salzsäure verbliebene Flüssigkeit auf Lävulinsäure. Sie wurde dazu auf ein kleines Volum eingengt, von einem braunen Niederschlage abfiltriert und mit Aether ausgeschüttelt. Der beim Verdunsten des Aethers verbliebene Rückstand gab in Wasser gelöst mit Jodjodkaliumlösung einen gelblichen Niederschlag von charakteristischem Jodoformgeruch, welcher unter dem Mikroskope winzige Sterne, aus Alkohol umkrystallisiert, ziemlich große sechseckige Täfelchen erkennen ließ. Das Silbersalz darzustellen und zu analysieren, erlaubte die geringe Menge der Lävulinsäure nicht, jedoch wies die Jodoformreaktion mit Wahrscheinlichkeit auf die Anwesenheit von Lävulinsäure hin, da die Bildung desselben unter diesen Umständen nach Wehmer und Tollens (Ann. 243, 315 [1888]) als allgemeine charakteristische Reaktion auf die Hexosen bezeichnet wird. Es wurde jetzt das Verhalten des Sirups gegen Salpetersäure geprüft. Dazu wurden 3 g des erstarrten Sirups mit 20 g Salpetersäure von 1,15 spez. Gew. im Becherglase auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis das Volum der Flüssigkeit auf $\frac{1}{3}$ reduziert war. Am folgenden Morgen hatte sich aus der gelben Flüssigkeit ein weißer, krystallinischer Niederschlag von Schleimsäure ausgeschieden. Die gut ausgewaschene und im Exsiccator getrocknete Schleimsäure schmolz unter Aufblähen bei 213°C . (Kent und Tollens, Ann. 227, 230 [1885]).

Die Bildung der Schleimsäure beim Oxydieren mit Salpetersäure ist jedoch nach Tollens (Handb. der Kohlenhydrate Bd. I, 101) eine

charakteristische Reaktion auf Galaktose. In Uebereinstimmung damit steht auch das nicht beobachtete Eintreten der alkoholischen Gärung, da die Galaktose in Abwesenheit der Nährsubstanzen nur schwierig mit Hefe gährt. (Tollens und Stone, Ber. 21, 1572 [1888]).

Galaktose.

Nachdem auf diese Weise die Galaktose in dem fraglichen Sirupe indirekt nachgewiesen worden war, gelang es mir auch sie in reinem Zustande daraus zu isolieren. Ihre Krystallisation trat bald beim Impfen des genügend konzentrierten Sirups mit einer Spur Galaktose, sowie beim kräftigen Umrühren desselben mit einem Glasstabe ein. Die Trennung der Galaktose von der Rhamnose wurde mittelst absoluten Aethylalkohol, in dem sie schwer löslich ist, erzielt. Zu diesem Zwecke wurde der erstarrte Sirup mit etwas absolutem Methylalkohol, der denselben leicht flüssig machte, aber die Galaktose nur wenig löste, verdünnt und dann in eine ziemlich große Menge absoluten Aethylalkohols eingegossen. Beim Stehen in der Kälte geht die Rhamnose in Lösung, wogegen die Galaktose ungelöst blieb. Letztere wurde nach einigen Tagen gesammelt und wiederholt aus 30% igem Alkohol umkrystallisiert. Weißes, krystallinisches Pulver, bei 161° — 162° C. schmelzend. In einem Falle schmolz die Galaktose, die durch absoluten Alkohol ausgeschieden und nicht umkrystallisiert war, bei 170 bis 171° C.

Ueber den Schmelzpunkt der Galaktose liegen in der Literatur widersprechende Angaben vor: 161 — 162° (Müntz, E. Fischer, Schultze); 168° (Lippmann) und 170 — 171° C. (Ch. und G. Tanret). Ch. und G. Tanret (Bull. soc. chim. XXI, 1065 [1899]) glauben, daß die Galaktose aus Xanthorhamnin höher schmilzt, da sie keine Glykose enthält, wie dies bei der Galaktose aus Milchsucker möglich erscheint. Meiner Meinung nach ist die Annahme wahrscheinlicher, daß sich die Galaktose, abhängig von den Bedingungen der Krystallisation, in verschiedenen Modifikationen mit bestimmten Schmelzpunkten ausscheiden kann.

1726 g exsiccatorrockener Galaktose gaben 0,2530 g CO_2 und 0,1082 g H_2O .

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$:
C 39,98 %	39,98 %
H 7,01 „	6,71 „

Mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat lieferte die Galaktose aus Robinin ein in gelben Nadeln schwer krystallisierbares und bei 193° C. schmelzendes Osazon. Nach E. Fischer (Ber. 20, I, 826 [1887]) bei 193 — 194° C. schmelzend.

Die von mir isolierte Galaktose drehte den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. Die Beobachtung wurde in dem Halbschattenapparate von Laurent in 1 Dezimeter langem Rohr ausgeführt. Die Lösung enthielt 0,5718 g Galaktose in 10 ccm Flüssigkeit.

Zeit nach dem Lösen: 15 Min. $\alpha^{160} + 7,42^{\circ}$ $[\alpha]_D^{160} + 129,77^{\circ}$,
 " " " " 24 Std. $\alpha^{210} + 4,67^{\circ}$ $[\alpha]_D^{210} + 81,67^{\circ}$.

Diese Zahlen stimmen gut überein mit den von Meißl (Journ. f. pr. Chem. (2), 22, 97) gefundenen: die Anfangsdrehung $+130^{\circ}$, die Enddrehung $+81,3^{\circ}$.

Robigenin.

Der sich bei der Spaltung des Robinins bildende gelbe Farbstoff stellte, nachdem er durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt war, ein rein gelbes, geschmack- und geruchloses Pulver dar, das sich leicht in heißem Alkohol löste, in anderen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln aber sehr wenig oder garnicht, in Wasser kaum löslich war. Sein Schmelzpunkt liegt bei 270° C. In ätzenden und kohlensauen Alkalien und in Ammoniak löst er sich sehr leicht mit goldgelber Farbe auf. In konzentrierter Schwefelsäure gelöst, bildet das Robigenin eine gelbe Flüssigkeit mit grüner Fluoreszenz, die noch bei starker Verdünnung bemerkbar ist und beim Stehen intensiver wird. Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. färbt das Robigenin rotbraun. In alkoholischer Lösung liefert das Robigenin gefärbte amorphe Niederschläge: mit Bleiacetat — orange, mit Kupferacetat — schmutzig gelb, mit Barytwasser — grünlich-gelb und mit Eisenchlorid — schwarz-grün.

In heiß gesättigter Lösung in absolutem Alkohol liefert es mit alkoholischer Aetzkali- oder Kaliumacetatlösung gelbe, krystallinische Niederschläge; starke Säuren rufen ebenfalls gefärbte, krystallinische Niederschläge hervor — Oxoniumsalze — und zwar liefert Schwefelsäure orangerote, Salzsäure orangerote, Dimethylsulfat gelbe Nadeln. Das Robigenin reduziert Fehling'sche Kupferlösung und Silbernitratlösung.

1. 0,1958 g bei 130° getrockneten Robigenins gaben 0,4529 g CO_2 und 0,0728 g H_2O .

2. 0,2140 g gaben 0,4938 g CO_2 und 0,0758 g H_2O .

Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$:
C	63,08	62,93%	62,92%
H	4,16	3,96%	3,52%

Das Robigenin wurde noch durch Ueberführen in das Acetylrobigenin gereinigt. Das umkrystallisierte Acetylrobigenin wurde mit Schwefelsäure gespalten, das regenerierte Robigenin aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 130° getrocknet und wieder analysiert.

3. 0,2070 g desselben gaben 0,4762 g CO₂ und 0,0676 g H₂O.

Gefunden:		Berechnet für C ₁₅ H ₁₀ O ₆ :
C	62,74 %	62,92 %
H	3,65 „	3,52 „

Die gefundenen Zahlen stimmen ziemlich gut mit den berechneten überein.

Das Robigenin, das durch mehrmaliges Niederschlagen aus der alkoholischen Lösung mit heißem Wasser gereinigt war, enthielt gewöhnlich 6,67—7,03 % Wasser. Das bei 100° C. getrocknete oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Robigenin enthielt genau ein Molekül Krystallwasser.

1. 0,2200 g des bei 97° C. getrockneten Robigenins verloren bei 130° C. 0,0130 g Wasser.

2. 0,1828 g des aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Robigenins verloren bei 110° C. 0,0108 g Wasser.

Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	C ₁₅ H ₁₀ O ₆ + H ₂ O:
H ₂ O	5,91	5,91 %	5,92 %

0,2375 g des bei 97° C. getrockneten Robigenins gaben 0,5164 g CO₂ und 0,0896 g H₂O.]

Gefunden:		Berechnet für C ₁₅ H ₁₀ O ₆ + H ₂ O:
C	59,30 %	59,19 %
H	4,22 „	3,98 „

Nach diesen Bestimmungen besitzt das Robigenin die Formel: C₁₅H₁₀O₆ + H₂O.

Das Trocknen des Robigenins wurde meist bei 130° C. ausgeführt, jedoch verliert dasselbe, wie Versuch 2 zeigt, sein Krystallwasser auch schon bei 110° C., wenn auch nur langsam. Das bei 110° getrocknete Robigenin zeigte bei 130° C. keinen Wasserverlust mehr.

Durch die Untersuchung der Spaltungsprodukte ist nachgewiesen, daß das Robigenin sich in einen gelben Farbstoff, zwei Molekülen Rhamnose und ein Molekül Galaktose spaltet. Die Spaltung geht mithin unter Aufnahme von drei Molekülen Wasser nach folgender Gleichung vor sich:

Nach der Gleichung muß das Robinin liefern:

Robigenin, $C_{15}H_{10}O_6$: 38,64% und Rhamnosehydrat, $C_6H_{14}O_6$: 49,20%

Gefunden Robiginin 38,66%, Rhamnosehydrat 49,14%.

Aus den Spaltungsprodukten läßt sich direkt die einfachste Robininformel: $C_{88}H_{40}O_{19}$, ableiten.

Die Formel verlangt:

C 53,49%

H 5,44 „

Gefunden:

53,30%

5,48 „

Aus dem Umstande, daß das lufttrockene Robinin $7\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser enthält, möchte man vermuten, daß das Robininmolekül verdoppelt werden müßte. Das Krystallwasser des Robinins verwittert an der Luft nur wenig, leicht aber beim Trocknen. Dabei verliert es beim Trocknen bei 100° und im Exsiccator nur 7 Moleküle Wasser, wogegen die letzte Hälfte eines Wassermoleküls erst beim Erhitzen auf $105-110^\circ$ C. entweicht. Letzteres ist somit etwas fester gebunden und dürfte daher als Konstitutionswasser, d. h. solches, welches nicht an der Krystall-, wohl aber an der Molekülbildung beteiligt ist, betrachtet werden. Dies kann man durch folgende Formeln ausdrücken:

Das bei 100° getrocknete Robinin.

Das lufttrockene Robinin.

Ob sich in Robinin alle drei Moleküle des Zuckers getrennt, oder in Gestalt einer Triose, was wohl wahrscheinlicher ist, befinden, konnte bisher nicht ermittelt werden. Beim Spalten mit Säuren resultieren nur die Endprodukte: Robigenin, Rhamnose und Galaktose. Eben-dieselben Spaltungsprodukte erhält man auch bei der Spaltung des Glykosids durch ein Ferment, welches in den Akazienblüten vorkommt. Das Vorkommen eines Fermentes in den Blüten von *Robinia pseudacacia* ist bereits von Béchamp (Green-Windisch. Die Enzyme p. 110. Berlin, 1901) dadurch nachgewiesen, daß der Preßsaft aus frischen Akazienblüten Rohrzucker spaltet. Von mir wurde das Ferment durch schnelles Ausziehen der trockenen, fein gepulverten Akazienblüten mit wenig kaltem Wasser und Füllen der filtrierten Flüssigkeit durch Zusatz des doppelten Volumens Alkohol in Gestalt eines weißlichen, flockigen Niederschlages dargestellt. Ein Drittel des aus 100 g getrockneten Blüten gewonnenen Niederschlages wurde in 100 ccm Wasser gelöst, in der Lösung 5 g fein zerriebenes Robinin suspendiert und das Gemisch unter öfterem Umrühren zwei Tage lang bei 30°

stehen gelassen. Nach dieser Zeit war fast alles Robinin gespalten, was daraus hervorging, daß kochendes Wasser aus dem Niederschlage nur noch ganz wenig Robinin aufnahm. Aus dem Sirupe der beim Verdampfen der wässerigen Flüssigkeit erhalten war, krystallisierte leicht die Rhamnose aus, ein Beweis, daß die Spaltung durch das Ferment auch nicht in der gewünschten Richtung verlaufen war, sondern ebenfalls nur die Endprodukte geliefert hatte.

Was den sich bei der Spaltung des Robinins auftretenden gelben Farbstoff, den Zwenger und Dronke für Quercetin hielten, anbelangt, so will ich meine Untersuchungen hierüber in der zweiten, später zu erscheinenden Mitteilung veröffentlichen. Ich will zunächst nur erwähnen, daß das Robigenin, auf Grund seines Verhaltens gegen Alkalien und gegen Säuren, beim Acetylieren (weißes Acetylrobigenin), beim Alkylieren (gelbe Alkylrobigenine), beim Spalten durch Alkalien, sowie durch seine Elementarzusammensetzung zu den Substanzen der Flavongruppe, welche die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ besitzt, gehört.

Zum Schlusse möchte ich noch auf die Arbeiten von A. G. Perkin (vergl. S. 222) mit einigen Worten eingehen.

Das Robinin wurde von Perkin durch Ausziehen der getrockneten Akazienblüten mit Alkohol dargestellt und durch Behandeln mit Aether und Aetherchloroform, sowie durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Analysiert wurde von Perkin das bei 100° getrocknete Robinin:

	Gefunden:		Berechnet für $C_{88}H_{42}O_{20}$:
C	52,49	52,20 %	52,24 %
H	5,54	5,64 „	5,54 „

Die Formel von Perkin unterscheidet sich von der meinigen durch ein Wassermolekül. Nach meinen Versuchen, sowie nach denen von E. Schmidt (s. S. 223) hält das Robinin bei 100° nur noch $\frac{1}{2} H_2O$ zurück und verlangt: C 52,85% und H 5,51%. Man könnte glauben, daß die von Perkin analysierte Substanz nicht genug getrocknet war, jedoch widersprechen dieser Annahme die von diesem Forscher bei 100° ausgeführten Wasserbestimmungen, wobei gefunden wurden: 15,51% und 15,58% Wasser, während sich für $C_{88}H_{42}O_{20} \cdot 8H_2O$ — 15,97% berechnen. Von mir ist bei 110° gefunden: 15,39%, berechnet sind für $C_{88}H_{40}O_{19} \cdot 7\frac{1}{2} H_2O$ — 15,43%. Beim Erhitzen auf 100° C. verliert das Robinin nur 14,41% H_2O .

Bei der Spaltung des bei 100° getrockneten Robinins hat Perkin 38,13, 38,19 und 37,92% des bei 100° getrockneten Robigenins gefunden. Das bei 100° getrocknete Robinin besitzt, wie oben dargelegt ist, die Formel $C_{88}H_{40}O_{19} + \frac{1}{2} H_2O$ und liefert 38,18% wasserfreies Robigenin: $C_{15}H_{10}O_6$. Die Perkin'schen Zahlen stimmen genau mit den von mir

berechneten überein, woraus wohl hervorgeht, daß Perkin sein Robigenin bei Temperaturen über 100° getrocknet hat. Da das Robigenin bei 100° , wie Perkin selbst angibt, noch ein Wassermolekül enthält, so müßte die Menge desselben: $C_{15}H_{10}O \cdot H_2O$: 40,58% betragen.

Ueber die Angaben, welche Perkin über die zuckerartigen Spaltungsprodukte des Robinins macht, s. S. 221.

Pharm.-chem. Institut Marburg und Charkow.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der
Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

64. Ueber das echte Tacamahac des Handels.

Von A. Tschirch und O. Saal.

(Eingegangen den 31. III. 1904.)

Zur Untersuchung benutzten wir ein von der Firma Siegfried in Zofingen bezogenes Harz. Obgleich es uns nicht gelang, über Stammpflanze und Herkunft dieses Produktes etwas zu erfahren, hielten wir es doch für angebracht, auch dieses Harz genauer zu studieren, da es offenbar den zweiten Typus der jetzt noch im Handel befindlichen Takamahakasorten darstellt. Es zeigt bei der mikroskopischen Betrachtung keine krystallinischen Bestandteile, stellt haselnußgroße gelbe bis gelbbraunliche Stücke dar, ist klar und durchsichtig, beim Kauen erweichend. Um es von den pflanzlichen Rückständen zu befreien, lösten wir es in Aether, filtrierten und erhielten so nach dem Abdestillieren des Aethers, ein reingelbes Harz. Dasselbe schmolz bei $85-87^{\circ}C$.

Es war vollständig unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Petroläther, Methylalkohol, Aceton und Schwefelkohlenstoff; die alkoholische Lösung reagierte schwach sauer.

Um das Harz in seine Komponenten zu zerlegen, verfahren wir auch hier nach der bei Elemi angewandten Untersuchungsmethode.