

**Über das Schicksal
cyklischer Terpene und Kampfer im tierischen Organismus.
(Vierte Mitteilung.)**

Über das Verhalten des Sabinols im Tierkörper

Von

Emil Fromm und Paul Clemens.

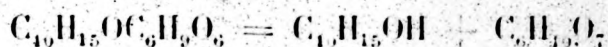
Aus der medizinischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums
zu Freiburg i. B.

Der Redaktion zugegangen am 15. November 1903.

Emil Fromm und Hermann Hildebrandt haben gezeigt,¹⁾ daß Sabinol eine physiologisch stark wirksame Substanz ist und daß im Harn von Kaninchen, welchen Sabinol gereicht wird, eine gepaarte Glykuronsäure auftritt. Der Harn solcher Tiere reduziert Fehlingsche Lösung nicht direkt, wohl aber indirekt, d. h. nach dem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren. Bei eben dieser Zersetzung mittels verdünnter Mineralsäuren wird in dem Sabinolharn eine wasserunlösliche, ölige Substanz gebildet, die mit Wasserdämpfen übergetrieben werden kann und von Fromm und Hildebrandt (d. c.) als p-Cymol erkannt worden ist. Da auch Sabinol selbst beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren in p-Cymol und Wasser zerfällt, so lag es nahe, anzunehmen, daß Sabinol $C_{10}H_{15}OH$ im Tierkörper an Glykuronsäure zu Sabinolglykuronsäure gepaart wurde,

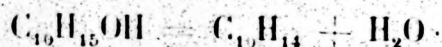


daß die Sabinolglykuronsäure beim Kochen mit Säuren in Sabinol und Wasser zerlegt wurde



¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXIII, S. 579 und Arch. f. Pathol. und Pharm., Bd. 45, S. 110.

und daß endlich Sabinol bei derselben Operation in p-Cymol und Wasser zerfiel:



p-Cymol war aus dem Sabinolharn in reinem Zustande gewonnen und mit allen Mitteln der Analyse identifiziert worden, der beim Abdestillieren des Cymols verbleibende Rückstand reduzierte Fehlingsche Lösung stark, mußte also wohl freie Glykuronsäure enthalten, der Sabinolharn selbst drehte die Ebene des polarisierten Lichtes deutlich nach links: so wäre also kein Grund zum Zweifel am Verlauf der Reaktionen nach den oben gegebenen Gleichungen geblieben, wenn nicht das Ergebnis der Oxydation des Sabinolharns ein so eigenartiges gewesen wäre.

Um einen einwandfreien Beweis dafür zu erhalten, daß Sabinol in der Tat noch unverändert im Molekül der Sabinolglykuronsäure enthalten ist, was ja nur aus der Abspaltung von p-Cymol geschlossen wird, haben Fromm und Hildebrand (l. c.) versucht, die Sabinolglykuronsäure der erschöpfenden Oxydation mit Kaliumpermanganat zu unterwerfen. Man hoffte, daß dabei der Glykuronsäurerest total verbrannt und daß der übrigbleibende Alkohol Sabinol in Tanacetogendikarbonsäure übergehen würde. Hatte doch Fromm gezeigt,¹⁾ daß Sabinol durch Permanganat beinahe quantitativ in Tanacetogendikarbonsäure übergeht. Die Oxydation der rohen Sabinolglykuronsäure ergab aber keineswegs Tanacetogendikarbonsäure vom Schmp. 141°, sondern eine Säure vom Schmp. 198°, deren Werte vielleicht auf die Formeln $C_{11}H_{10}O_4$ oder $C_{14}H_{14}O_5$ stimmen mochten.

Diese Umstände haben uns veranlaßt, uns wiederholt und eingehend mit dem Verhalten des Sabinols im Tierkörper zu befassen und vor allem einmal die augenscheinlich schwierige Darstellung der reinen oder doch annähernd reinen Sabinolglykuronsäure zu versuchen.

Wir haben deshalb relativ große Mengen Sabinol²⁾ in

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 31, S. 20, 25 u. Bd. 33, S. 1191.

²⁾ Das zur Darstellung des Sabinols erforderliche Sadebaumöl hat uns die Firma Schimmel & Co. in bekannter Freigebigkeit zur Verfügung gestellt; wir statten derselben auch an dieser Stelle unsern besten Dank ab.

kleinen Dosen (2—3 ccm) an Kaninchen verfüttert und zunächst auf den sogenannten Sabinolharn das Verfahren angewendet, welches wir bei der Gewinnung von Mentholglykuronsäure und Borneolglykuronsäure¹⁾ bewährt gefunden haben. Der Sabinolharn wurde mit Bleiacetat versetzt und der dabei entstehende Niederschlag beseitigt, da er beim Kochen mit verdünnten Säuren weder p-Cymol entwickelte noch reduzierende Lösungen lieferte. Das Filtrat dieses Niederschlags wurde mit basischem Bleiacetat versetzt und so ein basisches Bleisalz gewonnen, welches die gepaarte Säure enthielt, während das Filtrat von dem basischen Bleisalz wieder beim Kochen mit Säuren weder flüchtige noch reduzierende Spaltungsprodukte lieferte.

So enthält also der mit basischem Bleiacetat gewonnene Niederschlag, den wir fortan kurz das basische Bleisalz nennen wollen, allein die gesuchten Produkte.

Das basische Bleisalz haben wir zunächst mit verdünnter 10%iger Schwefelsäure in der Kälte verrieben, um es so in Bleisulfat und eine Lösung von gepaarter Glykuronsäure zu verwandeln, wie dies bei der Darstellung der Menthol- und Borneolglykuronsäure geschehen war. Man filtrierte vom Bleisulfat ab und neutralisierte das Filtrat mit Baryumkarbonat. So wurde auch die Schwefelsäure aus der Lösung entfernt und man erhielt durch Filtration vom Baryumsulfat eine klare Lösung von Barytsalzen, welche frei von Mineralsäuren sein sollte. Diese Lösung wurde im Vacuum konzentriert und der Rückstand durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln, Alkohol, Äther, Aceton und Wasser in mehrere Portionen zerlegt. Die nähere Untersuchung der verschiedenen Barytsalze zeigte indessen alsbald, daß die Methode zu deren Gewinnung mit prinzipiellen Fehlern behaftet war. Mehrere in Alkohol wenig oder garnicht lösliche Fraktionen zeigten direkte Reduktion der Fehlingschen Lösung, enthielten also nicht gepaarte Glykuronsäuren, sondern entweder freie Glykuronsäure oder Zuckerarten. Eine derart gewonnene Barytverbindung gab Werte, die etwa für ein Baryumsaccharat stimmen mochten:

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXIV, S. 1.

Berechnet für	$C_{12}H_{20}O_{12}Ba$:	Gefunden:
$C_{12} = 144$	29.1 %	29.16 %
$H_{20} = 22$	4.44 %	4.48 %
$O_{12} = 192$		
$Ba = 137$	27.1 %	27.4 %
	495	

Ein anderes ähnliches direkt reduzierendes Baryumsalz enthielt 29.77% Baryum, während sich für glykuronsaures Baryum 26.2% Baryum berechnen. Andere in Wasser und Alkohol leichter lösliche Baryumsalze enthalten zwar zweifellos die gepaarten Glykuronsäuren, welche nur indirekt, d. h. erst nach der Spaltung mit Schwefelsäure Fehlingsche Lösung reduzierten, indessen diese Salze enthielten 19.05%, ferner 19.52% und 20.8% Baryum, während sich für sabinolglykuronsaures Baryum $C_{32}H_{46}O_{14}Ba$ 17.3% Baryum berechnen. Endlich aber fanden sich, und das ist für die folgenden Untersuchungen wichtig, erhebliche Mengen von Chlorbaryum unter diesen Salzen vor.

So hat also die Fällung mit Bleiacetat und basischem Bleiacetat nicht vermocht, ein chlorfreies basisches Bleisalz zu erzeugen, so hat ferner sich die Behandlung des basischen Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure als unpraktisch erwiesen, indem dadurch die gepaarte Glykuronsäure wenigstens zum Teil bereits gespalten wird.

Was zunächst den Chlorgehalt des basischen Bleisalzes anlangt, so zeigte sich, daß basisches Bleiacetat aus Chlorbleilösungen große Mengen von unlöslichem basischen Bleichlorid fällt. Wenn also das basische Bleisalz, wie oben beschrieben, hergestellt wird, so muß dasselbe stets erhebliche Mengen von basischem Bleichlorid enthalten.

Uns war schon mehrfach in dem Gemisch der basischen Salze — namentlich wenn dasselbe längere Zeit stand — eine eigentümlich gelbe, aus Plättchen und gröberen Körnchen gebildete Substanz aufgefallen, die, offenbar der spezifisch schwerste Bestandteil, sich leicht am Boden des Gefäßes absetzte. Durch Anrühren und Abgießen der mehr flockigen, anderen Bleisalze ließ sie sich leicht von denselben trennen — sie gab außerordentlich starke Chlorreaktion.

Es ist erstaunlich, aber wohl zweifellos, daß die Mitfällung des basischen Bleichlorids bei der Bereitung basischer Bleisalze aus Harn von allen Forschern, die sich mit den gepaarten Glykuronsäuren beschäftigt haben, bis jetzt übersehen worden ist. Diese Mitfällung basischen Bleichlorides erklärt wohl so manchen Mißerfolg, der sich bei diesen Forschungen ergeben hat. Wenn z. B. Hildebrandt¹⁾ bei der Analyse der basischen Bleisalze, welche aus dem Harn nach Darreichung verschiedener Terpene und Kampfer zu erhalten sind, Werte erhält, welche meist nicht auf die berechneten stimmen, so dürfte das in den meisten Fällen der übersehenen Beimengung von basischem Bleichlorid zuzuschreiben sein. In der Tat findet Hildebrandt (l. c.) wirklich gut stimmende Werte nur da, wo er von vorhergereinigtem Material z. B. thujonhydratglykuronsaurem Kali oder von kampferglykolglykuronsaurem Kali ausgeht und also durch die Vorherbehandlung des Kalisalzes mit Alkohol die Chloride ausschließt. Die Resultate, welche Hildebrandt aus den Analysen der basischen Bleisalze gewonnen zu haben glaubt, werden demzufolge so lange mit Vorsicht aufzunehmen sein, als nicht dargetan wird, daß und wie diese basischen Bleisalze chlorfrei erhalten worden sind.

Da die von uns gesuchte gepaarte Glykuronsäure, wie oben gezeigt, gegen verdünnte Säuren auch in der Kälte nicht absolut beständig ist, mußten wir natürlich vermeiden, unsere Substanzen mineralsauer werden zu lassen. Wir durften also weder das basische Bleisalz mit Schwefelsäure behandeln, noch durften wir dasselbe mit Schwefelwasserstoff zerlegen, da ja letzterer außer der gepaarten Glykuronsäure Salzsäure in Freiheit gesetzt hätte. Um dies zu vermeiden und doch bleifreie Präparate zu erhalten, haben wir das basische Bleisalz mit einer Baryumsulfidlösung umgearbeitet. Durch dieses Mittel wird das Blei als Sulfid abgeschieden und Glykuronsäure sowohl wie auch Salzsäure gehen als Baryumsalze in Lösung. Man neutralisiert nun mit verdünnter Schwefelsäure genau und befreit so die Lösung gleich vom Baryum und Schwefel und kann so ein Filtrat herstellen, das praktisch bleifrei, neutral und schwefelfrei ist.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXVI, S. 452.

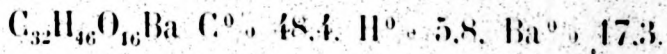
Beim Konzentrieren der Lösung der Baryumsalze im Vacuum scheidet sich ein großer Teil des Chlorbaryums krystallisiert aus und kann abfiltriert werden. Weitere Mengen von Chlorbaryum können durch wiederholtes fraktioniertes Fällern der konzentrierten Lösung mit Alkohol oder Aceton entfernt werden. Die immer wieder im Vacuum konzentrierten Mutterlaugen von Chlorbaryum scheiden endlich Barytsalz aus, welches die gepaarte Glykuronsäure enthält. Weitere Mengen dieses Barytsalzes gewinnt man aus den Mutterlaugen durch Ausfällen mittels Kochsalz.

Das auf diese Weise gewonnene Barytsalz der gepaarten Glykuronsäure ist relativ schwer löslich in Wasser und starkem Alkohol, am leichtesten löslich in ca. 50%igem Alkohol und enthält immer noch Reste von Chlorbaryum. Durch wiederholtes Umlösen aus Wasser und Alkohol, eventuell durch eine Nachbehandlung mit kleinen Mengen von Silberacetat, wurde endlich ein chlorfreies Präparat erhalten.

Leider ist das Barytsalz auch im Zustande der höchsten erreichten Reinheit nicht krystallisiert. Auch gelang es nicht, krystallisierte Fällungen mit anderen Salzen zu erhalten. Ebenso erwies sich das durch Umsetzung mit Kaliumsulfat dargestellte Kalisalz der gepaarten Glykuronsäure als amorph. Wir haben uns deshalb entschließen müssen, unsere weiteren Versuche mit dem nach Möglichkeit gereinigten Baryumsalze anzustellen und unsere Umlösungen so lange fortzusetzen, bis durch die Analyse eine weitere Veränderung nicht mehr festzustellen war. Bei diesen Umlösungen nahm der Barytgehalt des Salzes anfangs rasch ab, um dann bei ca. 20% konstant zu werden, merkwürdigerweise bei demselben Werte, den wir früher schon (s. o.) bei der Darstellung desselben Barytsalzes mittels Schwefelsäure aus dem basischen Bleisalz erhalten hatten. Das Barytsalz zeigte nun die Zusammensetzung:

C%	H%	Ba%
45.12	5.37	20.8
44.04	5.76	20.3
45.16	5.70	19.9
		19.65
		19.40

Diese Zahlen stimmten in gar keiner Weise auf sabinolglykuronsaures Baryum, für welches sich berechnet:



Als wir daher erkannten, daß unser so sorgfältig gereinigtes und gelöstes Baryumsalz immer noch einen allerdings sehr geringen Gehalt an Blei aufwies, dachten wir des Rätsels Lösung nun endlich gewonnen zu haben. Das ganze Salz wurde in 50%igem Alkohol gelöst, mit Schwefelwasserstoff sorgfältig entbleit, im Vacuum vom Schwefelwasserstoff befreit, mit Ätzbaryt genau neutralisiert und abermals wiederholt umgelöst. Jetzt blieben bei zahlreichen Analysen der vacuumtrockenen Salze die Werte wieder konstant, waren aber im ganzen wenig verändert. Wir fanden:

C ^o	H ^o	Ba ^o
45.69	5.98	18.8
45.96	6.00	18.9
45.9	5.8	18.1
		18.8
		18.1
		18.4
		18.1
		18.3
		18.3
		18.2
		18.7
		17.95
		17.8
		17.65

Auch diese Werte stimmen keineswegs auf sabinolglykuronsaures Baryum, wenn sie sich auch nicht sehr weit von den für diese Substanz berechneten Zahlen entfernen.

Nach allen diesen Daten mußte das Salz entweder sabinolglykuronsaures Baryum sein, welchem eine Verunreinigung so hartnäckig anhaftete, daß sie durch weiteres Umlösen nicht mehr zu entfernen war, oder aber die Abweichung der Analysenzahlen ist dadurch zu erklären, daß unser Salz etwas anderes als sabinolglykuronsaures Baryum ist.

Eine Abweichung in den Analysenwerten der Sabinolglykuronsäure kann aber niemals den Sabinolrest betreffen, da

derselbe ja nachweislich als *p*-Cymol abgespalten wird: der Sabinolrest kann allerdings wohl beim Eintritt in die Paarung durch innere Umlagerung verändert sein, nicht aber in seinen analytischen Zahlen. Eine solche Veränderung konnte stets nur den Glykuronsäurerest betreffen.

So konnte die von Carl Neuberg¹⁾ beschriebene Reaktion zwischen ungepaarter Glykuronsäure und Bromphenylhydrazin eventuell dazu dienen, nachzuweisen, daß unser Barytsalz doch von der normalen Glykuronsäure abstamme und nur mit einer nicht zu entfernenden Verunreinigung behaftet sei. Deshalb wurde mehrmals je 1 g des Barytsalzes mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gekocht, bis die Zersetzung der gepaarten Verbindung beendet war. Man destillierte das abgespaltene Cymol mit Wasserdampf ab und neutralisierte den Rückstand mit Baryumkarbonat. Nun wurde vom Baryumsulfat abfiltriert und das Filtrat, welches nun das Baryumsalz der freien ungepaarten Glykuronsäure enthalten mußte, mit den berechneten Mengen Salzsäure, Bromphenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat versetzt und nach den Angaben von Neuberg auf dem Wasserbade erwärmt. Aber trotz mehrmaliger Wiederholung der Versuche, trotzdem die Bedingungen den Angaben von Neuberg entsprechend auf das sorgfältigste eingehalten wurden, gelang es niemals, die lichtgelben Krystalle der von Neuberg beschriebenen Bromphenylhydrazinverbindung zu erhalten. Es resultierten bei unseren Versuchen stets rotbraune harzige Substanzen, die nur ganz geringe Neigung zur Krystallbildung erkennen ließen und vor allem zum Unterschied von der Bromphenylhydrazinverbindung Neubergs in absolutem Alkohol sehr leicht löslich waren.

Dieser negative Befund beweist gewiß nicht absolut die Abwesenheit der gewöhnlichen Glykuronsäure, derjenigen Glykuronsäure, welche aus der Euxanthinsäure gewonnen werden kann: es konnten ja die in unserem Barytsalz noch vorhandenen Verunreinigungen die Abscheidung der krystallisierten Bromphenylhydrazinverbindung verhindert haben. Immerhin konnten

¹⁾ Bericht d. deutsch. chem. Ges., Bd. 32, S. 2395.

nach den oben gegebenen Analysenzahlen diese Verunreinigungen doch nur wenige Prozente des Salzes betragen, und es erschien doch auffällig, daß diese schon so stark hindernd hätten wirken sollen. Die Entscheidung mußte also auf einem andern Wege gesucht werden.

Deshalb haben wir das gesamte Material gelöst und aus der Lösung mit basischem Bleiacetat niedergeschlagen, den Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und endlich in wässriger Suspension mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Diese Operation konnte jetzt ohne Gefahr für die gepaarte Säure vorgenommen werden, da unser Barytsalz und demzufolge auch das basische Bleisalz chlorfrei waren.

Nach der Zerlegung wurde vom Bleisulfid abfiltriert und die klare wässrige Lösung im Vacuum bei niederer Temperatur verdunstet. Der Verdunstungsrückstand wurde in Äther aufgenommen und so von geringen aschehaltigen Verunreinigungen befreit. Die ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten im Vacuum eine weiße, amorphe blasige Substanz, die durch kein Mittel zur Krystallisation zu bringen war.

Diese Substanz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, reduziert Fehlingsche Lösung nicht direkt, wohl aber indirekt, d. i. nach dem Kochen mit verdünnten Säuren und ist übrigens aschefrei, aber sehr hygroskopisch.

Bei der Analyse zeigte unsere vermeintliche Sabinolglykuronsäure:

C% 64.79

H% 7.84

während für Sabinolglykuronsäure $C_{10}H_{24}O_7$ sich berechnen:

C% 58.5

H% 7.3.

Alle die bisher beschriebenen Ergebnisse, die Analysenwerte sowohl für das Baryumsalz als auch für die Säure und die Resultate der Versuche mit Bromphenylhydrazin stimmen nicht mit der Formel und dem Verhalten einer normalen Sabinolglykuronsäure überein und man fühlt sich zu dem Schlusse gedrängt, daß Sabinol im Tierkörper an eine reduzierende Substanz gepaart wird, welche nicht Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$ ist. Immerhin sind wir uns darüber klar, daß unsere Analysenzahlen und sonstigen Resultate bis hierher mit nicht krystalli-

sierten, wenn auch noch so sorgfältig gereinigte Substanzen gewonnen sind.

Wenn die an Sabinol gepaarte Säure und deren Salze nicht zur Krystallisation zu bringen waren, so konnte dies vielleicht mit der reduzierenden Spaltungssäure der Fall sein, und so entschlossen wir uns, den Rest unseres Materials an den Spaltungsversuch zu setzen.

Mehrere Vorversuche, bei denen die Säure mit 10% iger Schwefelsäure erhitzt und gespalten wurde, ergaben als Spaltungsrückstand stark reduzierende dunkle saure Sirupe, die nicht krystallisieren wollten. Erst als wir uns genau an die von Neuberg¹⁾ gegebene Vorschrift hielten und die Menge der Schwefelsäure aufs äußerste heruntersetzten, erhielten wir eine krystallisierte Substanz.

2 g der Säure wurden mit 20 g Wasser und 0,5 cem Normalschwefelsäure 1 Stunde lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene Cymol mit Äther ausgeschüttelt und entfernt, die wässrige Lösung wurde mit soviel Baryumkarbonat, als zur Neutralisation der zugesetzten Schwefelsäure nötig war, versetzt, aufgeköcht und filtriert. Das Filtrat endlich, welches stark reduzierte, wurde im Vacuum über Schwefelsäure eingetrocknet. So erhielten wir einen sirupösen Rückstand, in dem schöne glänzende Kryställchen eingebettet waren. Durch Waschen mit wenig Ätheralkohol konnten die Kryställchen von der anhaltenden Masse befreit und dann aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Diese Kryställchen haben zweifellos viel Ähnlichkeit mit Glykuronsäureanhydrid: sie bräunen sich allerdings schon etwas bei 145° und schmelzen bei ca. 168°; während der Schmelzpunkt des Glykuronsäureanhydrids auf 173—178° unter Zersetzung angegeben wird; sie lösen sich allerdings ziemlich leicht in Alkohol, während das Glykuronsäureanhydrid in Alkohol sehr wenig löslich ist, aber ihre Analyse erbrachte Werte, die mit den für Glykuronsäureanhydrid berechneten gut übereinstimmen. Indessen dieser letztgenannte Umstand hat nicht

¹⁾ Bericht d. deutsch. chem. Ges. Bd. 33, S. 3317.

schr viel Bedeutung, da isomere Glykuronsäuren immerhin darstellbar sein müssen und da ein homologes Glykuronsäureanhydrid mit 5 Kohlenstoffatomen fast dieselben Werte erfordert:

Berechnet für $C_6H_8O_6$:	C% 40.91	H% 4.54
$C_5H_6O_5$:	41.1	4.11
Gefunden:	41.41	4.92

Da auch die Analyse, sowie die Eigenschaften der ersten kristallisierten Substanz aus der ganzen Reihe eine endgültige Entscheidung nicht gebracht haben, so haben wir nach einer Identitätsreaktion für Glykuronsäureanhydrid gesucht und uns entschlossen, unser Anhydrid nach den Angaben von Giemsa¹⁾ auf die Semikarbazidverbindung zu verarbeiten. Trotzdem uns nur noch eine geringe Menge zur Verfügung stand, ist die Reaktion, welche genau nach den Vorschriften von Giemsa geleitet wurde, tadellos verlaufen. Wir erhielten eine schön kristallisierte Semikarbazidverbindung in schneeweißen Nadelchen, welche aber nicht, wie Giemsa angibt, bei 188°, sondern erst scharf, aber unter Zersetzung bei 205° schmilzt und nicht schwer, sondern leicht löslich in Alkohol ist. Leider war hiermit unser mühselig errungenes Material zu Ende, zur Analyse reichte die Semikarbazidverbindung nicht mehr aus.

Persönliche Verhältnisse zwingen uns, diese Resultate schon jetzt zu veröffentlichen, ehe weitere Daten unsere Ansichten befestigen und bestätigen können. Immerhin ergibt sich aus dem obigen der Schluß, daß Sabinol im Tierkörper an eine reduzierende Substanz gekettet wird, welche von der gewöhnlichen Glykuronsäure verschieden ist. Ob diese Substanz, wie man wohl vermuten könnte, ein niederes Homologes der Glykuronsäure, etwa eine Penturonsäure $C_5H_8O_6$, ist, müssen ausführliche Untersuchungen des Anhydrids ergeben. Diese sind übrigens bereits in Angriff genommen; über die Resultate soll sobald als tunlich berichtet werden. Obwohl wir uns keineswegs für die Ansicht erklären wollen, daß wirklich Derivate einer Penturonsäure vorliegen, wollen wir zum Schluß doch

¹⁾ Bericht d. deutsch. chem. Ges. Bd. 33, S. 2997.

die theoretischen Werte solcher mit den gefundenen Analysenzahlen vergleichen:

Penturonsäureanhydrid	$C_5H_6O_5$	Berechnet: C% 41.1	H% 4.11	
		Gefunden: 41.41	4.92	
Sabinolpenturonsäureanhydrid	$C_{15}H_{20}O_5$	Berechnet: C% 64.2	H% 7.1	
		Gefunden: 64.79	7.84	
Sabinolpenturonsaures Baryum	$C_{30}H_{42}O_{12}Ba + 3H_2O$			
		Berechnet: C% 45.85	H% 6.1	Ba% 17.45
		Gefunden: 45.69	5.98	18.29 im Durchschnitt
		45.96	6.00	17.95
		45.9	5.8	17.8
				17.65

Diese Arbeit wurde ermöglicht durch eine Unterstützung, die uns das großherzoglich badische Ministerium der Justiz, des Kultus und Unterrichts aus zur Verfügung stehenden Mitteln auf Fürsprache der hiesigen Medizinischen Fakultät gewährt hat. Wir statten allen beteiligten hohen Behörden unsern ergebensten Dank für die Hilfe und Fürsprache an dieser Stelle ab.

Freiburg i. B., November 1903.