

krystallisierte Rückstand wurde analysirt. Schmp. 50--70° (Rohprodukt 35--65°); der Schmelzfluss fluorescirt grün.

0.2714 g Sbst.: 0.2625 g AgCl.

$C_{11}H_{16}O_5Cl_2$. Ber. Cl 23.74. Gef. Cl 23.93.

1 g des in Aether dargestellten Products wurde mit 1 g Chinolin 10 Min. im siedenden Wasserbade erhitzt und das Product, wie oben für den ungesättigten Methylester beschrieben, aufgearbeitet. Es resultirten 0.55 g umkrystallisirter Ketopentadiendicarbonsäureäthylester. (Schmp. 49--50°, Mischprobe.)

Wird die Lösung von 3 g Quecksilberchlorid (= mehr als zwei Mol.-Gew.) und 1 g ungesättigtem Ester in 100 ccm Aether mit 50 ccm ätherischer Salzsäure versetzt, so tritt rasch Entfärbung ein, ohne dass sich ein Niederschlag abscheidet. Nach Entfernung des Quecksilbers mit Kochsalzlösung hinterlässt der Aether beim Abdestilliren ein schwach gelbliches, grün fluorescirendes Oel, das äusserlich vollkommen den bei den anderen Versuchen erhaltenen Reactionsproducten gleicht und beim Stehen zu weissen Nadelchen erstarrt.

Verhalten gegen Eisenchlorid: 2 g gelber Ester, in 30 ccm Aether gelöst, werden mit überschüssiger, ätherischer Eisenchloridlösung versetzt. Die anfangs klare Lösung scheidet beim Stehen ein dickes, braunes Oel ab. Aus der überstehenden, ätherischen Schicht konnten nach 3×24 Stunden 1.3 g gelber Ester unverändert wieder gewonnen werden. Das braune Oel gab nach der Zerlegung mit Wasser an Aether wenig eines nicht krystallisirenden, dunkelbraunen Oels ab; offenbar findet durch Eisenchlorid eine Veränderung des Esters statt.

Strassburg i/E. Chem. Laboratorium der Universität.

500. A. W. K. de Jong und W. R. Tromp de Haas:
Die Milch der *Castilloa elastica*.

(Eingegangen am 10. August 1904.)

Vor einiger Zeit hat C. O. Weber¹⁾ Mittheilungen gemacht über die Kautschukmilch der *Castilloa elastica*, und zwar theilt er folgende Resultate mit: Bei Untersuchung der Kautschukmilch unter dem Mikroskop zeigte sich nun die interessante Thatsache, dass die in derselben schwebenden Kugelchen von einer äusserst dünnen Eiweisshülle umgeben sind, dass diese Hülle aber nicht Kautschuk, wie wir den-

¹⁾ Diese Berichte 36, 3108 [1903].

selben kennen, sondern eine ölartige, flüssige Substanz einschliesst, eine Erscheinung, auf die schon Axel Preyer hingewiesen hat.« Er schliesst dies daraus, dass entgegen der Behauptung mehrerer Untersucher Kautschuk in Aether fast unlöslich ist, dagegen die Milch sehr leicht mit Aether ausgeschüttelt werden kann. Diese ätherische Lösung enthielt bis zu 43 pCt. einer dicken, ölichen Masse, welche durch Polymerisation sich in Kautschuk umwandelt. Weiter theilt er noch mit, dass die Coagulation der Milch gerade durch alle bekannten Eiweiss- bzw. Alkaloid-Fällungsmittel bewirkt wird: »und es besteht daher nicht der geringste Zweifel, dass die sogenannte Coagulation des Kautschuks lediglich in der Coagulation des in der Milch vorhandenen Eiweisses besteht, worauf sodann das sich ausscheidende Eiweiss die in der Milch suspendirten Kautschukkügelchen mechanisch mit niederrreisst. Durch Centrifugiren von der wässrigen Eiweisslösung getrennter Kautschuk bildet eine dicke, rahmartige Masse, die coalescirebar, aber nicht coagulirbar ist.« Schliesslich führt er noch Reactionen für Kautschukmilch der *Castilloa* an, bezüglich welcher aber auf das Original hingewiesen sei.

Die Milch¹⁾ der *Castilloa*, welche wir für unsere Experimente gebraucht haben, kann wohl ein wenig von derjenigen, die Weber untersucht hat, verschieden sein, da unsere Bäume auf Java gewachsen sind, aber diese Verschiedenheiten dürften wohl auf die hier oben genannten Speculationen des Hrn. Weber keinen Einfluss haben.

Reactionen der frischen Milch von *Castilloa elastica*.

Mikroskopisch: Viele isolirte Kügelchen und einige zusammenhängende. — **Reaction:** Sauer. — **Coagulation:** Methyl-, Aethyl-Alkohol, Aceton und Eisessig coaguliren; Ammoniak, Kalilauge, Salzsäure, Tannin, Formaldehyd geben, entgegen der Behauptung Weber's, keine Coagulation, gleichgültig ob man sie in geringer Menge oder im Ueberschuss zusetzt.

¹⁾ Die Milch wurde gewonnen von 10-jährigen Bäumen, Abkömmlingen, welche damals aus dem botanischen Garten zu Kew bezogen waren. Weil man behauptet, es gäbe verschiedene Varietäten von *Castilloa elastica* und Weber nicht angiebt, wie alt die Bäume waren, mit deren Milchsaft er experimentirt hat, so lassen sich unsere Ergebnisse nicht ohne weiteres auf alle Fälle übertragen. Nimmt man an, dass Weber mit Milchsaft von ausgewachsenen Bäumen operirt hat, so dürften grosse Differenzen in den Untersuchungsergebnissen jedoch nicht dem verschiedenen Untersuchungsmaterial zugeschrieben werden.

Der durch Coagulation mit Alkohol erhaltene und abgespülte Kautschuk enthält keinen Stickstoff, wie das Versagen der Reaction von Lassaigne zeigte. Auch beim Kochen tritt keine Coagulation ein.

Färbung. Der Milchsaft färbt sich beim Stehen an der Luft braun. Nach Hinzufügen von Ammoniak, Kalilauge, Ammoniumcarbonat oder Natriumcarbonat färbt er sich gelb, diese gelbe Flüssigkeit wird an der Luft grün.

Jodkaliumstärke giebt keine Färbung (es ist also keine Oxydase im Saft vorhanden). Eisenchlorid giebt eine graugrüne Färbung.

Hierauf haben wir uns eine Milch hergestellt, welche keine Eiweisskörper enthielt; der Milchsaft wurde mit Wasser verdünnt und stehen gelassen, bis sich Rahm an der Oberfläche gesammelt hatte, dann liessen wir das Wasser abfließen und wiederholten diese Operation 12 Mal. Darauf wurde der Rahm mit Wasser geschüttelt, wodurch man eine Milch bekam, die ganz weiss war.

Mikroskopisch: Wie oben, aber mehr zusammenhängende Kugelchen.

Coagulation: Methyl-, Aethyl-Alkohol, Aceton, Eisessig und auch Kochen bewirken sofortige Coagulation; Ammoniak, Kalilauge, Tannin, Salzsäure, Formaldehyd geben keine Coagulation. Die durch Alkohol coagulirten Kugelchen gaben die Reaction von Lassaigne nicht. Weiter haben wir uns eine Quantität Milchsaft pasteurisiert (bei 70—90°).

Mikroskopisch: Wie der frische Saft.

Coagulation: Weder Alkohol noch Kochen gab Coagulation. Eisessig und Aceton coaguliren.

Aus diesen Experimenten ergiebt sich also, dass die Kugelchen nicht von einer Eiweisshülle umgeben sein können, und dass die Coagulation des Saftes nicht durch die Coagulation des Eiweisses verursacht wird.

Weber hat, wie wir oben schon angaben, mitgetheilt, dass Kautschuk sich in Aether nicht löst. Wir haben feststellen können, dass diese Behauptung nicht zutrifft. Durch Stehenlassen von Kautschuk (der Castilloa) mit Aether haben wir eine ganz dicke Lösung¹⁾ bekommen, welche noch Kautschuk unaufgelöst enthielt. Sie war nicht filtrirbar, aber beim Verdünnen mit Aether sehr leicht zu filtriren und im Filtrate die Anwesenheit von Kautschuk nachzuweisen. In der concentrirten Lösung wurde die Quantität Kautschuk dadurch bestimmt (die Lösung hatte 24 Stunden ruhig gestanden, das Ueberstehende wurde vorsichtig abgegossen und für die Bestimmung gebraucht),

¹⁾ Ob wir es hier mit einer Lösung im chemischen Sinne oder aber mit einer Emulsion zu thun haben, darüber wollen wir nicht discutiren.

dass eine gewogene Quantität in einem Kölbchen im Wasserluftbade bis zu constantem Gewicht erhitzt wurde. So wurden gefunden 8.7 und 9.3 pCt. Kautschuk (roh). Darauf wurde zu dem Milchsaft Aether zugesetzt und auch wieder darauf gesehen, dass Milchsaft im Ueberschuss vorbanden war. Man bekam auch auf diese Weise eine nicht filtrirbare Lösung, welche aber durch Verdünnen mit Aether leicht zu filtriren war. Nach 24 Stunden rhigem Stehen wurde auf die gleiche Weise die Quantität des Kautschuks in der concentrirten Lösung bestimmt; es ergab sich 7.9 und 8.2 pCt. Kautschuk (roh). Aus dieser Uebereinstimmung schliessen wir also, dass die Milch doch Kautschuk enthält, wie wir denselben kennen. Die von Hrn. Weber erhaltenen dicken, ölichen Rückstände beim Verdampfen der ätherischen Lösung des Milchsaftes dürften noch eine grosse Menge Aether enthalten haben, denn ohne Erhitzen dauert es sehr lange, bis der Aether ganz verschwunden ist.

Dass sich gegen die Behauptung Weber's thatächlich Tannin im Milchsaft vorfindet, wird durch folgenden Versuch bewiesen. Frischer Milchsaft wurde filtrirt, das Filtrat mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff entbleit. Die so erhaltene Lösung trocknete über Schwefelsäure zur gelben, spröden Masse ein, welche einer quantitativen Bestimmung mit Hautpulver zufolge 30 pCt. Gerbsäure enthielt.

Agricultur-chemisches Laboratorium des botanischen Gartens zu Buitenzorg, Java.

501. A. W. K. de Jong und W. R. Tromp de Haas:
Ueber die Ursache der Coagulation des Milchsaftes von
Castilloa elastica.

(Eingegangen am 10. August 1904).

Um die Kraft der Coagulationsmittel verglichen und den Process der Coagulation studiren zu können, haben wir quantitative Versuche angestellt, und zwar auf folgende Weise.

Zu einer bestimmten Quantität des Milchsaftes wurde eine bestimmte Quantität des Coagulationsmittels hinzugefügt, bierauf das Messglas, worin sich die Flüssigkeit befand, zwei Mal umgedreht, um ein gutes Vermischen zu erzielen, und dann eine Viertelstunde ruhig stehen gelassen¹⁾. Schliesslich wurde die Masse in Wasser gebracht, wo-

¹⁾ Schütteln der Flüssigkeit, wenn eines der Coagulationsmittel zugegen ist, befördert die Coagulation. Das Coagulationsmittel wurde stets in einem Guss zugegeben; auch wenn man es in Tropfen unter stetigem Rühren hinzufügt, erfolgt immer totale Coagulation.