

Das Phenylhydrazid, $\text{CH}_3(\text{CH} \cdot \text{OH})_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wird in der üblichen Weise durch Erhitzen der Säure oder des Lactons mit essigsauerm Phenylhydrazin auf dem Wasserbade gewonnen; es ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 220° unter Gasentwicklung und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln.

0.1620 g gaben 11.1 ccm Stickstoff bei 17° und 748 mm.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| N | 7.78 | 7.84 pCt. |

Durch Reduction des Rhamnooctonssäurelactons entsteht ein Zucker, welcher unzweifelhaft die Rhamnooctose ist, für dessen genaue Untersuchung indessen das Material nicht mehr ausreichte. Wir haben uns deshalb darauf beschränkt die Entstehung desselben durch Fehling'sche Lösung und die Bildung des in Wasser unlöslichen Osazons, welches gegen 216° schmilzt, festzustellen.

Zum Schluss geben wir eine Uebersicht über die jetzt bekannten Verbindungen der Rhamnoseihe und deren specifisches Drehvermögen, soweit dasselbe ermittelt wurde:

| | spec. Drehung |
|--|-------------------|
| Rhamnonsäurelacton | — |
| Rhamnose | + 8 bis 9° |
| Rhamnit | + 10.7° |
| Rhamnohexonsäurelacton | + 83.8° |
| Rhamnohexose | — 61.1° |
| Rhamnohexit (approximativ) | + 11.6° |
| Rhamnoheptonsäurelacton | + 55.6° |
| Rhamnoheptose (approximativ) | + 8.4° |
| Rhamnooctonsäurelacton | — 51.2° |

504. E. Steiger und E. Schulze:

Ueber den Furfurol gebenden Bestandtheil der Weizen- und Roggenkleie.

(Eingegangen am 15. October.)

Bekanntlich liefern Weizen- und Roggenkleie bei der Destillation mit Schwefelsäure viel Furfurol. Ueber die Natur des Furfurol gebenden Bestandtheils der Kleie sind schon vor längerer Zeit von Guakow¹⁾ Versuche angestellt, welche ein entscheidendes Resultat nicht hatten; doch ergab sich aus denselben, dass man jenen Bestandtheil durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure der Kleie entziehen

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1870, 360, sowie diese Berichte III, 425.

kann. Nachdem durch Tollens und seine Schüler der Nachweis dafür geliefert worden war, das vorzugsweise die Pentaglucofen (Arabinose und Xylose) und die bei der Hydrolyse in letztere übergehenden Kohlenhydrate Furfurol geben, musste es für sehr wahrscheinlich erklärt werden, dass ein Kohlenhydrat solcher Art in der Kleie enthalten ist. Stone und Tollens¹⁾ suchten dies nachzuweisen, indem sie die zuckerhaltige Flüssigkeit untersuchten, welche beim Kochen von Weizenkleie mit verdünnter Schwefelsäure entsteht. Es gelang ihnen aber nicht, aus derselben Arabinose oder Xylose zu isolieren²⁾; doch fanden sie, dass ein beim Erhitzen der zuckerhaltigen Flüssigkeit mit essigsäurem Phenylhydrazin sich ausscheidendes Osazon den Schmelzpunkt des Phenylarabinosazons besass.

Im Verfolg der Arbeiten über die chemische Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen, über deren Ergebnisse auch in dieser Zeitschrift von uns berichtet wurde³⁾, haben wir auch Weizen- und Roggenkleie in Untersuchung gezogen. Es gelang uns dabei nachzuweisen, dass die Kleie in der That ein Kohlenhydrat enthält, welches bei der Hydrolyse Arabinose liefert. Für die ersten Versuche verwendeten wir Weizenkleie. Dieselbe wurde zunächst durch Behandeln mit Malzauszug vom Stärkemehl, durch Extraction mit kalter 0.5 procentiger Kalilauge von den Eiweissstoffen möglichst vollständig befreit, hierauf gut mit Wasser ausgewaschen. Dann kochten wir sie einige Stunden lang mit 3 procentiger Schwefelsäure. Nach Beendigung des Erhitzens wurde die vom Ungelösten abfiltrirte zuckerhaltige Flüssigkeit durch Eintragen von Baryumcarbonat von der Schwefelsäure befreit und sodann bei gelinder Wärme vorsichtig zum Syrup eingedunstet. Letzteren extrahirten wir mit heissem 95 procentigem Weingeist. Die weingeistige Lösung überliessen wir über concentrirter Schwefelsäure der langsamen Verdunstung. An den Wänden des Gefässes schieden sich nach einigen Tagen warzenförmige Krystallaggregate ab. Dieselben wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Wir erhielten so ein vollkommen weisses und aschenfreies, in kleinen Prismen krystallisirtes Präparat, welches die Eigenschaften der Arabinose zeigte. Beim Erhitzen mit Phloroglucin und verdünnter Salzsäure gab es eine kirschrothe Flüssigkeit. Bei Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens wurde $[\alpha]_D = +104.2^{\circ}$ gefunden, während für reine Arabinose $[\alpha]_D = +104.4^{\circ}$ bis $+105.4^{\circ}$ angegeben wird⁴⁾. Das Osazon, dargestellt durch Erwärmen der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 249, 239 ff.

²⁾ Dagegen gelang es ihnen, aus Biertrebern diese Zuckerarten darzustellen.

³⁾ Diese Berichte XXII, 609 und XXIII, 2579.

⁴⁾ Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, S. 248.

wässrigen Zuckerlösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf 70—80°, zeigte den Schmelzpunkt des Arabinosazons (158—160°).

Für ein in gleicher Weise aus einer anderen Weizenkleinsorte von uns dargestelltes Präparat wurde bei Bestimmung des Drehungsvermögens $[\alpha]_D = +104.1^\circ$ gefunden.

Auch aus Roggenkleie liess sich nach dem gleichen Verfahren Arabinose darstellen. Für ein durch Umkrystallisiren gereinigtes Präparat, welches mit Phloroglucin und Salzsäure sehr schöne Rothfärbung gab, wurde $[\alpha]_D = +103.0^\circ$ gefunden¹⁾.

Aus den Mutterlaugen liessen sich in allen Fällen Zuckerpräparate gewinnen, deren Drehungsvermögen niedriger war als dasjenige der Arabinose. Es ist möglich, dass dieselben neben letzterer Zuckerart Xylose enthielten (Galactose und Mannose konnten nicht nachgewiesen werden)²⁾. Doch erhielten wir kein Präparat, dessen Drehungsvermögen demjenigen der reinen Xylose ($[\alpha]_D = +18^\circ$ bis $+19^\circ$) nahe lag. Der niedrigste Werth, welcher für $[\alpha]_D$ beobachtet wurde, war $= +43^\circ$.

Die gleichzeitig mit der chemischen Untersuchung zur Ausführung gelangte mikroskopische Prüfung der Kleie lässt keinen Zweifel darüber, dass die Muttersubstanz der Arabinose, welche man als Metaraban bezeichnen kann, einen Bestandtheil der Zellmembranen bildet. Da dieselbe sich von der neben ihr sich vorfindenden Cellulose nicht unverändert trennen lässt, so ist es schwierig, ihre Eigenschaften vollständig zu ermitteln; aus dem Verhalten der von Stärkemehl, Eiweissstoffen, Fett u. s. w. möglichst vollständig befreiten Zellfaser lässt sich jedoch folgendes schliessen: Die genannte Substanz giebt beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrothe Lösung. Sie ist unlöslich in Wasser, in sehr verdünnter kalter Kali- oder Natronlauge³⁾, in verdünnter Ammoniakflüssigkeit, in sehr verdünnten kalten Mineralsäuren, in Diastaselösung und in den Lösungen der thierischen Verdauungsfermente, wahrscheinlich auch unlöslich in Kupferoxydammoniak. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren geht sie rasch in Lösung, wird dabei aber in Zucker umgewandelt. Auch

¹⁾ Alle hier aufgeführten Bestimmungen des Drehungsvermögens wurden mit Hilfe eines Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparates ausgeführt, und es dienten für dieselben wässrige Lösungen der Zuckerpräparate, welche in 100 ccm nahezu 10 g Substanz gelöst enthielten.

²⁾ Auf Mannose wurde die Mutterlauge untersucht. Mit Hefe entwickelte das krystallisirte Product nur eine geringe Gasmenge

³⁾ Doch muss es als möglich bezeichnet werden, dass kalte verdünnte Alkalien und kalte verdünnte Mineralsäuren bei längerer Einwirkung einen Theil der Substanz auflösen.

beim Erhitzen mit Alkalien oder alkalischen Erden wird sie gelöst, erleidet dabei aber gleichfalls eine Veränderung. Versetzt man die alkalischen Lösungen mit Salzsäure und Weingeist, so erhält man Niederschläge, welche nach dem Abfiltriren und Trocknen eine weisse leicht zerreibliche Masse bilden, die in Wasser zuerst aufquillt und dann in Lösung geht. Die Lösung ist linksdrehend.

Dass der im Vorigen beschriebene Bestandtheil der Zellmembranen zugleich die Muttersubstanz des aus der Kleie entstehenden Furfurols ist, kann als zweifellos betrachtet werden ¹⁾.

Zürich, Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

505. R. Wischin: Ueber eine Metaxyloldisulfosäure und einige Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Rostock.]

(Eingegangen am 15. October.)

Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Metaxylol entsteht immer nur eine Monosulfosäure von der Stellung: $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{HSO}_3 = 1 : 3 : 4$, nebst geringen Mengen einer zweiten von der Stellung: $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{HSO}_3 = 1 : 3 : 2$ ²⁾.

Durch Erwärmen von *m*-Xylol mit rauchender, krystallisirter Schwefelsäure hingegen entsteht eine Disulfosäure von der Stellung: $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{HSO}_3 : \text{HSO}_3 = 1 : 3 : 2 : 4$.

Reines *m*-Xylol wurde mit etwa der vierfachen Menge rauchender, krystallisirter Schwefelsäure auf 150° C. erhitzt. Durch Zusatz von Wasser lässt sich die gebildete Disulfosäure nur sehr schwer abcheiden und bildet kleine undeutliche Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure nicht rein erhalten werden konnten. Aus der Lösung der Disulfosäure in Schwefelsäure wurde letztere, nachdem mit Wasser verdünnt war, durch kohlen-sauren Baryt

¹⁾ Nur lässt sich nicht mit Sicherheit behaupten, dass diese Substanz die ausschliessliche Quelle des Furfurols ist. Es ist ja möglich, dass auch lösliche Bestandtheile der Kleie sich an der Furfurolbildung betheiligen. Doch erhielten Stone und Tollens (loc. cit.) nur sehr wenig Furfurol, als sie die Extracte, welche bei Behandlung von Kleie mit Malzauszug und verdünnter Ammoniakflüssigkeit resultirten, eindunsteten und den Verdampfungsrückstand mit Schwefelsäure destillirten.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 188; diese Berichte X, 1015.