

Die grüne Verbindung absorbiert leicht Ammoniak und wird wieder blau. Sie ist ziemlich beständig und kann bis 200° C. ohne Zersetzung erhitzt werden, bei höheren Temperaturen aber zersetzt sie sich unter Bildung von Kupferbromür, Bromammonium u. s. w. Wasser zersetzt sie sogleich, die Lösung reagiert schwach alkalisch und enthält Spuren von Kupfer, der grösste Theil des Metalles wird jedoch als bromhaltiges Kupferoxydhydrat (Kupferoxybromide?) gefällt. Cupriammoniumbromid löst sich ohne Zersetzung in starkem wässrigem Bromammonium auf und hat wahrscheinlich die Fähigkeit, in jedem Verhältnisse mit diesem Salz auszukrystallisiren. Aehnliche Krystalle lassen sich durch Lösen von Kupferoxydhydrat¹⁾ oder auch durch vorsichtiges Zufügen von Ammoniak zu Kupfer- und Ammoniumbromid darstellen. Das Verhalten aller dieser Producte gegen Essigsäure unter verschiedenen Umständen ist sehr interessant und wird später beschrieben werden.

Einfache Cupriammoniumbromide sind auch auf nassem Wege dargestellt worden²⁾. Diese Substanzen werden sämmtlich im hiesigen Laboratorium weiter studirt werden.

Cambridge, U. S. A., 10. December 1890.

Chemical Laboratory of Harvard College.

625. W. E. Stone: Zur Kenntniss der Pentagluosen.

(Eingegangen am 29. December.)

Als »Pentagluosen« bezeichnet man die zwei isomeren Zuckerarten Arabinose und Xylose. Der von Fischer kürzlich vorgeschlagene Name »Pentosen« scheint auch passend dafür und wird sich vielleicht allmählich einbürgern.

Diese Körper sind bis jetzt nicht frei in der Natur angetroffen worden, werden aber aus zahlreichen, verschiedenen Substanzen gewonnen. Man kennt z. B. Arabinose aus Rübenschnitzel, Gummi arabicum, Traganthgummi, Kirschgummi, Pfirsichgummi, Weizen-

¹⁾ Siehe Saglier, Compt. rend. 102, 1552; 104, 1440: Ueber complexe Cupriammoniumjodide.

²⁾ Siehe auch Rammelsberg, op. cit.

kleie¹⁾, Bierträbern und gewissen Arten Sägespänen. Auch Xylose hat man aus Holz, Jute, Stroh und Bierträbern dargestellt.

Die Gewinnung der Pentagluosen aus den natürlich vorkommenden Gummiarten, wie z. B. Arabinose von Kirschgummi, bietet keine Schwierigkeiten. Mit den anderen, vorher genannten Materialien kommt man am besten zum Ziel durch vorläufiges Behandeln mit Alkalien, wobei eine gummiartige, in Alkohol und Aether unlösliche Substanz gewonnen wird, die man zunächst der Hydrolyse unterwirft.

Die natürlich vorkommenden, Pentagluose gebenden Substanzen scheinen also Gummiarten zu sein. Ob sie alle ähnlicher Natur sind, ist nicht bestimmt worden. Bemerkenswerth ist es, dass man in einigen Fällen nicht nur Pentagluosen (Arabinose), sondern auch Galactose und vielleicht noch andere Zuckerarten aus ein und derselben Gummiart gewinnt.

Die Ausscheidung solcher Gummiarten aus gewissen Pflanzen scheint von anormalen Bedingungen herzuführen. Vielleicht sind sie trotz ihres gleichen Verhaltens gegen die Hydrolyse doch ganz anders als die Substanzen, die sich mittelst Alkalien aus den pflanzlichen Geweben ausziehen lassen.

In dieser Hinsicht fanden Tollens und Allen, dass die sogenannte Ligninreaction mit Phloroglucin und Salzsäure mit dem Vorkommen dieser Substanzen eng verbunden ist²⁾. Weiter fand E. Schulze, dass in einer Celluloseprobe, die nach allen Massregeln gereinigt war, sich noch die Gegenwart von Pentagluose gebenden Substanzen nachweisen liess³⁾.

Dieses weist auf eine nahe Verwandtschaft zwischen den betreffenden Substanzen und den Grundstoffen der pflanzlichen Gewebe hin. In diesem Falle sind die Pentagluosen bezw. ihre zu Grunde liegenden Substanzen von äusserster Wichtigkeit als Pflanzenbestandtheile.

In dem Folgenden habe ich versucht, unsere Kenntnisse darüber zu erweitern.

I. Das Vorkommen von Pentagluose gebenden Substanzen in der Natur.

Die Darstellung von Arabinose und Xylose aus Materialien solcher verschiedener Art bringt Einen auf den Gedanken, dass ihre Grundstoffe fast überall in der Pflanzenwelt angetroffen werden. Als

¹⁾ Unsere frühere Untersuchung der Weizenkleie hat die Gegenwart eines Pentagluose gebenden Kohlenhydrates angedeutet und vor Kurzem ist es Steiger und Schulze gelungen, eine vollkommene Isolirung der Arabinose aus derselben zu erlangen. — Siehe diese Berichte XXIII, 3110.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 260, 301.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 2579.

Kennzeichen für die Gegenwart derselben bedient man sich der Furfurolreaction. Diese besteht hauptsächlich in einer langsamen Destillation der Substanz mit starker Säure (Schwefel- oder Salzsäure), wobei Furfurol in beträchtlicher Menge gebildet wird, welches man nachher als Furfuramid oder auf andere Weise quantitativ bestimmt.

Auf Grund solcher wohlgelungenen Reactionen hat man schon in mehreren Fällen die Untersuchung roher Materialien bis zur eventuellen Trennung einer oder der anderen Pentaglucose fortgesetzt. Daraufhin ist man berechtigt, die Bildung von Furfurol in nachweisbaren Mengen aus solchen Materialien unter den angegebenen Bedingungen als Beweis für die Gegenwart der Pentaglucofen (bezw. ihrer Urstoffe) anzunehmen.

Mit der Zeit habe ich eine Reihe natürlich vorkommender Materialien, die zum Theil als Nahrungsmittel im Gebrauch sind, in dieser Hinsicht untersucht. Die Liste hätte grösser sein können, aber ich strebte mehr danach, verschiedene Klassen pflanzlicher Stoffe zu untersuchen, als nur eine grosse Anzahl Proben, weil meine Absicht war, den Nachweis der allgemeinen Verbreitung der betreffenden Stoffe in den Vordergrund treten zu lassen.

Die ursprüngliche, von Tollens und mir vorgeschlagene Methode zur Bildung und Bestimmung des Furfurols ist in dieser Untersuchung beibehalten¹⁾. Dieselbe erlaubt eine relative Vergleichung der verschiedenen Materialien in Bezug auf ihren Pentaglucosegehalt, obgleich die absolute Menge des gewonnenen Furfurols nach einer verbesserten Methode von Tollens und Günther sehr erhöht wird²⁾. Schon vorher aber war diese Arbeit im Gange, und ich habe sie in der angefangenen Weise fortgesetzt.

Die folgenden Zahlen sollen die Procente der verschiedenen Substanzen an gewonnenem Furfuramid angeben. Dieselben entsprechen aber einem viel höheren Procentgehalt an Pentaglucofen, weil theoretisch zur Bildung eines Theils Furfuramid 1.6875 Theile einer Pentaglucose nöthig sind und wohl noch vielmehr nach dieser unvollkommenen Methode. Wenn wir diese Zahlen noch weiterhin auf die Pentaglucose gebenden Grundstoffe, von denen sie wirklich abgeleitet sind, zurückführen, bekommen wir noch höhere Resultate.

Zwischen 37 Proben lieferten die folgenden 29 wägbare Mengen Furfuramid:

Hirseheu	3.34 pCt.
Timothee	1.18 »
Weizenstroh	4.16 »
Hafer	2.29 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 249, 227.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1751.

Futtermais	2.89 pCt.
Derselbe eingesäuert	0.91 »
Kleeheu	1.55 »
Dasselbe eingesäuert	0.40 »
Maiskolben (abgekörnt)	8.16 »
Mehl vom ganzen Maiskolben	0.59 »
Maiskleie	1.80 »
Hafermehl	0.40 »
Malzkeime	1.82 »
Weizenkleie	3.51 »
Bierträber	7.20 »
Leinkuchenmehl	1.27 »
Baumwollsamenschalen	3.66 »
Rübenschnitzel	3.59 »
Weisslupinensamen	0.95 »
Gelblupinensamen	1.69 »
Apfelsinenschalen	0.69 »
Apfelsinensamenschalen	1.85 »
Wassermelonensamen	2.70 »
Erdbeerenmark	1.95 »
Dünger vom Rindvieh	3.94 »
Pfirsichgummi	4.84 »
Kirschgummi	5.73 »
Tragacanthgummi	5.88 »
Gummi arabicum	5.46 »

Von den folgenden 8 Proben bekam ich keine nachweisbare Menge Furfurol, aber es fehlte niemals an einer starken, qualitativen Reaction für dasselbe durch einen mit essigsauerm Anilin getränkten Papierstreifen:

Baumwollsamenkuchen, Maismehl, Süsskartoffeln, Leinsamenkuchen, Apfelsinenkerne, Kaffeebohnen, Buchweizen, gewöhnliche Bohnen.

Auch hier glaube ich, dass mit einer verbesserten Methode der Nachweis wahrnehmbarer Mengen der Pentaglucose gebenden Kohlenhydrate gelingen wird.

Jedenfalls ist es klar, dass diese Körper sehr verbreitet sind und zwar in bedeutenden Quantitäten. Diese Pflanzenbestandtheile finden jedoch keine Anerkennung in den gewöhnlichen analytischen Processen. Da sind sie im Allgemeinen auf Rechnung der wahren Kohlenhydrate gesetzt, obgleich sie ganz verschiedene chemische Eigenschaften und einen andern Nährwerth besitzen. Vorläufig begnüge ich mich mit dieser Hinweisung auf die Wichtigkeit dieser Substanzen als natürliche Bestandtheile der pflanzlichen Nährstoffe.

II. Quantitative Wirkung der Pentaglucofen auf Fehling'sche Lösung.

Ebenso wie die wahren Glucosen reduciren die Pentaglucofen stark Fehling'sche Lösung. Diese Wirkung ist aber bis jetzt nicht quantitativ untersucht worden, abgesehen von einer kurzen Arbeit von Bauer über Arabinose, woraus er den Schluss zieht, dass dieselbe etwas stärker als Dextrose reducirt¹⁾.

Bei einer Bestimmung der Kohlenhydrate nach gewöhnlichen Methoden durch Inversion und Titiren mit Fehling'scher Lösung können wohl oft Pentaglucofen dazwischen sein und ihre spezifische Wirkung ausüben. Nach dieser Art erhaltene Resultate werden aber den Glucosen gänzlich zugeschoben und dadurch können bedeutende Fehler entstehen, wenn die Pentaglucofen eine andere Einwirkung als die wahren Glucosen ausüben.

Die betreffenden Werthe für Arabinose habe ich also in folgender Weise bestimmt:

a) Arabinose.

Das Material war aus Kirschgummi gewonnen und nach der spezifischen Drehung ($(\alpha)_D = 104.1^\circ$) befriedigend rein befunden. Davon wurden vier verschiedene Lösungen von 1, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ Procent bereitet. Die Fehling'sche Lösung war auf übliche Weise dargestellt, nämlich: eine Lösung von 34.639 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 500 ccm Wasser und noch eine von 60 g Aetznatron und 173 g Seignettesalz in 500 ccm Wasser. Gerade vor dem Gebrauch wurden gleiche Theile beider Lösungen gemischt.

Zu 70 ccm kochender Fehling'scher Lösung wurden 25 ccm der Arabinoselösung aus einer Vollpipette gegeben und darauf das Ganze 4 Minuten lang erhitzt, von denen ungefähr 1 Minute gerechnet wurde, um das Gemisch wieder zum Kochen zu bringen. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wurde dann schnell auf einem Soxhlet'schen Asbestfilter gesammelt, mit heissem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, in einem Strom von trockenem Wasserstoff reducirt und als metallisches Kupfer gewogen.

Die erhaltenen Zahlen folgen hier:

	Arabinose	Kupfer	Gewicht Kupfer für 1 mg Arabinose
In 1 procentiger Lösung	0.250 g	0.4862 g	1.945 mg
» $\frac{3}{4}$ »	0.1875 g	0.36187 g	1.929 mg
» $\frac{1}{2}$ »	0.125 g	0.2448 g	1.958 mg
» $\frac{1}{4}$ »	0.0625 g	0.1254 g	2.00 mg

¹⁾ Die landw. Versuchsstationen XXXVI, 304.

Jede dieser Zahlen ist der Durchschnitt von drei oder vier Bestimmungen.

Demnach wird in Lösungen von 1 pCt. oder weniger Arabinose 1.9 — 2 mg Kupfer durch 1 mg Arabinose ausgeschieden.

b) Xylose.

Dieses Material war aus Weizenstroh gewonnen und zeigte die spezifische Drehung $(\alpha)_D = 18.41^0$ — also äusserst rein.

Die analytischen Bedingungen in diesem Fall waren denjenigen für Arabinose vollständig gleich. Die erhaltenen durchschnittlichen Resultate sind wie folgt:

	Xylose	Kupfer	Gewicht Kupfer für 1 mg Xylose
In 1 procentiger Lösung	0.250 g	0.4664 g	1.864 mg
» $\frac{3}{4}$ » »	0.1875 g	0.3451 g	1.841 mg
» $\frac{1}{2}$ » »	0.125 g	0.2375 g	1.900 mg
» $\frac{1}{4}$ » »	0.0625 g	0.1224 g	1.959 mg

Unter den angegebenen Bedingungen reducirt 1 mg Xylose 1.86 bis 1.96 mg Kupfer.

Dextrose, die bisher als stärkste reducirende Zuckerart galt, giebt nach einer gleichen Methode 1.8—1.9 mg Kupfer.

Demnach sind die Pentagluosen die stärksten aller Zuckerarten in ihrer Wirkung auf Fehling'sche Lösung, was bei Arabinose besonders auffallend ist.

III. Die Nichtgährungsfähigkeit der Pentagluosen.

In einer früheren, unter Leitung von Prof. Tollens ausgeführten Untersuchung wurde die Nichtgährungsfähigkeit der Arabinose bestätigt¹⁾. Damals war die Xylose als Pentaglucose noch nicht anerkannt. Koch hat dieselbe bereits in seiner Abhandlung darüber für nichtgährungsfähig angesehen. Seitdem ist die Fünfwertigkeit der Xylose bewiesen und daher eine neue Untersuchung derselben auf Gährungsfähigkeit von Werth, und zwar unter Anwendung solcher Maassregeln, die alle Zweifel darüber ausschliessen sollten.

Es ist nachgewiesen, dass, während manche Glucosen ohne besondere Rücksicht leicht gährbar sind, andere dagegen, wie z. B. Galactose, erst, nachdem besondere Lebensbedingungen der Hefe beachtet sind, in Gährung kommen. Auf diese Weise sind alle Glucosen (Hexagluosen) mehr oder weniger leicht gährbar befunden.

Bei der Xylose handelt es sich um die Frage, ob sie im Gegensatz zu den Hexagluosen und gemeinschaftlich mit Arabinose nicht gährbar ist, wonach die Nichtgährungsfähigkeit der Pentagluosen als Classeneigenschaft festgestellt werden kann.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 249, 257. Diese Berichte XXI, 1572.

Die Hauptbedingungen der Gährversuche waren dieselben wie bei den früheren Versuchen mit Arabinose (*loc. cit.*). Ein Controlversuch mit Rohrzucker wurde jedesmal neben denjenigen mit Xylose angestellt. Zu den Zuckerlösungen wurde frische Presshefe und eine aus Hefe dargestellte Nährlösung gegeben. Die Temperatur wurde gleichmässig auf 22—25° C. gehalten. Die Lösungen wurden in Glasröhren über Quecksilber gesperrt und das Volum des gebildeten Gases auf 760 mm Druck und 0° Temperatur berechnet.

Bei dem ersten Versuch wurden 0.139 g Xylose und 0.1566 g Rohrzucker angewandt. Die Rohrzuckerlösung zeigte sogleich energische Gährung. Die Xylose hatte nach sechs Tagen kaum $\frac{1}{2}$ ccm Gas gebildet. Das Gas vom Rohrzucker betrug nach allen Berechnungen 44.23 ccm mit dem Gewicht 78.77 mg oder 50.49 pCt. des angewandten Zuckers.

Beim Wiederholen des Versuches wurden 0.1526 g Rohrzucker und 0.1572 g Xylose gebraucht, und wie vorher schienen die Bedingungen für eine normale Gährung des Rohrzuckers sehr günstig. Auf die Xylose aber zeigt die Hefe keine Einwirkung. Nach sieben Tagen wurde das Gas vom Rohrzucker abgemessen und hatte das Gewicht von 78.506 mg oder 51.5 pCt. des Zuckers. Jedesmal bewies sich das Gas als Kohlensäure.

In einem dritten Versuch wurde der gebildete Alkohol bestimmt. Von Rohrzucker und Xylose wurden je ein Gramm angewandt. Wie vorher zeigte die Xyloselösung keine Gährung, wohl aber diejenige des Rohrzuckers. Der von letzterem gebildete Alkohol wurde nach fünf Tagen abdestillirt; das Destillat besass, in einem Volum von 50 ccm, das specifische Gewicht 0.9982, woraus sich 0.472 g Alkohol oder 47.2 pCt. des Zuckers berechnen lässt. In der Xyloselösung konnte auf diese Weise kein Alkohol nachgewiesen werden. Eine Zusammenstellung dieser Gährungsresultate gebe ich hier wie folgt:

		Procent an CO ₂	Procent an C ₂ H ₆ O
Versuch I	{ Xylose	0.00	—
	{ Rohrzucker	50.49	—
Versuch II	{ Xylose	0.00	—
	{ Rohrzucker	51.50	—
Versuch III	{ Xylose	—	0.00
	{ Rohrzucker	—	47.20
Berechnet für C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁		51.46	48.54.

Also unter denselben Bedingungen, bei denen Rohrzucker vollständig vergohr, zeigte die Xylose keine Gährung. Demnach ist sie nicht gährungsfähig und wird dadurch diese Eigenschaft charakteristisch für die Pentaglucosegruppe.

Von mehreren Seiten also wird auf die Wichtigkeit dieser Körper als Nährstoffbestandtheile hingedeutet. Ihr Vorkommen sowohl wie ihre Wirkung auf Fehling'sche Lösung lässt es kaum vermeiden, dass bei jeder Analyse, wo sonst auf wahre Glucosen oder Kohlenhydrate gerechnet wird, man wirklich mit nachweisbaren Mengen Pentagluosen zu thun hat. Auch den Nährwerth derselben darf man nicht ohne Weiteres demjenigen der wahren Kohlenhydrate gleichstellen, sondern er verlangt eine eingehende Untersuchung.

Jedenfalls verdienten diese Körper eine grössere Aufmerksamkeit, als ihnen bis jetzt geschenkt worden ist.

Mit ihrer weiteren Untersuchung bin ich noch beschäftigt.

Lafayette, Indiana, U. S. A., im December 1890.

Chemisches Laboratorium, Purdue University.

626. Otto Fischer und Ludwig Sieder: Ueber das *o*-Amido-*p*-ditolylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 31. December.)

Diese Arbeit verdankt ihre Entstehung dem Wunsche, substituirte *o*-Diamine bezüglich ihres Verhaltens zu oxydirenden Agentien kennen zu lernen. Bekanntlich hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit E. Hepp erkannt, dass bei der Oxydation des *o*-Phenylendiamins mit Eisenchlorid Diamidophenazin entsteht. Es musste sich nun die Frage aufdrängen, ob sich am Stickstoff substituirte *o*-Diamine ähnlich oder verschieden verhalten.

Die substituirten *o*-Diamine sind noch wenig untersucht. Auf der Suche nach einem bequem zugänglichen monosubstituirten *o*-Diamin sind wir auf das *o*-Amido-*p*-ditolylamin gestossen, welches ziemlich leicht zu gewinnen ist. Als Ausgangsmaterial diente das von Leilmann¹⁾ beschriebene *o*-Nitroditolylamin, welches wir mit Zinn und Salzsäure reducirten, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entzintten und die Base mit Alkali fällten. Sie wurde mit Aether aufgenommen, mit Aetzkali getrocknet und durch Verdunsten des Lösungsmittels in schwach röthlich gefärbten Nadeln erhalten. In vollkommen weissen schönen Prismen erhält man das Diamin aus heissem Ligroin; sein Schmelzpunkt wurde bei 109⁰ gefunden. Am Lichte

¹⁾ Diese Berichte XV, 831.