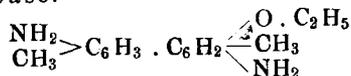


Parasemidin-Umlagerung zum Theil auch Umlagerung zu einer Diphenylbase:



erfährt¹⁾.

Es sei indess nochmals betont, dass die Ausbeute an krystallisirtem Oxybenzyliden-Derivat recht gering war. Wir müssen es dahingestellt lassen, ob dies durch seine geringe Krystallisationsfähigkeit bedingt ist, oder ob etwa jenes mit Salicylaldehyd condensirte Präparat ausser der Diphenylbase noch erhebliche Mengen anderer Reductionsproducte enthält, die sich der Isolirung entzogen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

493. Ed. Schär: Bemerkungen über unterschweiflige (hydroschweiflige) Säure.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich veröffentlichte Schützenberger im Jahre 1869²⁾ eine eingehendere Abhandlung über Eigenschaften und Zusammensetzung der zu den Schwefelsäuren gehörigen höchst merkwürdigen Verbindung, für welche er den Namen »hydroschweiflige Säure« in Vorschlag brachte und deren Beziehung zu den übrigen Sauerstoffverbindungen des Schwefels durch Aufstellung der Formel SO_2H_2 angedeutet wurde. Später beschäftigte sich auch A. Bernthsen³⁾ einlässlicher mit dieser Säure, für welche Roscoe die durch den Ausdruck »Thioschwefelsäure« vacant gewordene Bezeichnung »unterschweiflige Säure«⁴⁾ em-

¹⁾ Derartige Fälle, dass ein und derselbe Hydrazokörper zugleich theilweise die Diphenyl-, theilweise die Semidin-Umlagerung erleidet, scheinen nicht selten zu sein; ich habe sie bei der Fortführung der in der 4. Mittheilung (diese Berichte 26, 703—705) kurz skizzirten, später näher mitzutheilenden Versuche mehrfach beobachtet. Kürzlich geben auch Noelting und N. Meyer (Cöthener Chem.-Ztg. 1894, 1094) an, dass das Hydrazobenzol selbst unter gewissen Bedingungen zum geringen Theil neben der Diphenyl-Umlagerung die Semidin-Umlagerung erleidet. J.

²⁾ Compt. rend. 69, 196.

³⁾ Diese Berichte 14, 438.

⁴⁾ In der pharm. Literatur, namentlich in der officiellen lateinischen Nomenclatur der Pharmacopoen wird zwar die Benennung des Natriumthiosulfates als »Natr. hyposulfurosum« noch längere Zeit fortbestehen. Es kann deshalb für die Zukunft nicht genug davor gewarnt werden, schon gebrauchte Namen auf neue Körper zu übertragen, da erfahrungsgemäss allzu leicht Verwirrungen und Missverständnisse entstehen.

pfahl. Auf Grund seiner Untersuchungen war Bernthsen zu der abweichenden Formel $S_2O_4H_2$ gelangt, welche er in späteren Publicationen¹⁾ weiter begründete und welche ich nach seinen Ausführungen ebenfalls für die richtigere halte, während Schützenberger²⁾ an seiner Auffassung festhalten zu sollen glaubte.

Der Umstand, dass in der chemischen Literatur, so auch in der neuen Auflage des Liebig-Wöhler'schen, bezw. Fehling'schen Handwörterbuches der Chemie, die oben genannte Säure meist ausschliesslich als eine stark reducirende Substanz genannt wird, deren eminentes Bleichvermögen gegenüber Indigo auf Reduction des Indigoblaus beruhe, möge es rechtfertigen, wenn ich mir gestatte, in Kürze auf die lange Jahre vor der ersten Arbeit Schützenberger's erschienenen Publicationen des ersten Beobachters der unterschwefligen Säure, C. F. Schönbein's, hinzuweisen. Es geschieht dies mit der Bemerkung, dass mir selbstverständlich den oben erwähnten beiden verdienten Forschern gegenüber jegliche Prioritätsreclamation zu Gunsten meines früheren verehrten Lehrers fern liegt, zumal die bezüglichen, theilweise in weniger zugänglichen Zeitschriften publicirten und mit allgemein gehaltenen Titeln versehenen Abhandlungen sich leicht der Beachtung entziehen konnten. Es zeigt jedoch die genannte Säure des Schwefels gegen Indigo ein so eigenthümliches, im gegenwärtigen Stadium der theoretischen Chemie vielleicht doppelt interessantes Verhalten, dass es sich lohnen dürfte, an jene einlässlichen Aufzeichnungen Schönbein's über die Einwirkung der unterschwefligen Säure auf Indigo zu erinnern.

Letzteres ist zwar Seitens des Verfassers dieser Zeilen schon im Jahre 1876 in einem vor der chemischen Gesellschaft in Zürich gehaltenen Vortrage geschehen, dessen Inhalt zwar nicht als Originalartikel, aber als Correspondenz in diesen Berichten³⁾ erschien und deshalb leichter übersehen worden sein mag. Abgesehen von dieser Mittheilung und der kurzen Erwähnung einer Beobachtung Schönbein's in der ersten Arbeit von Schützenberger sind die Angaben und Versuche des ersteren meines Wissens weder wiederholt und bestätigt, noch auch widerlegt, in die chemische Literatur aber gar nicht oder nur höchst fragmentarisch aufgenommen worden.

Schützenberger, der zuerst die Zusammensetzung der von ihm hydroschweflige Säure benannten Verbindung festzustellen suchte und dessen Name deshalb mit Recht in erster Linie mit dieser Säure in Verbindung gebracht worden ist, erwähnt in seiner ersten Arbeit (1869 s. o.), in welcher er von der aus schwefliger Säure durch den elektrischen Strom oder durch Contact mit Zink gebildeten neuen

¹⁾ Ann. d. Chem. 208, 142 und 211, 285.

²⁾ Compt. rend. 92, 875 und 93, 151.

³⁾ Diese Berichte 9, 340.

Säure spricht, der ersten Beobachtungen Schönbein's mit den Worten: »Mr. Schoenbein, à qui l'on doit cette curieuse observation, admet que, sans l'influence du zinc et de l'acide sulfureux, l'oxygène combiné se convertit en ozone qui provoque la décoloration de l'indigo etc.«, und bemerkt unmittelbar darauf, dass die Thatsache, dass die unter dem Einflusse der neuen (unterschwefligen) Säure gebleichte Indigolösung schon durch Lufteinwirkung, sowie durch Zusatz oxydirender Körper wieder gebläut werde, die Entbläuerung als einen Act der Reduction, nicht aber der Oxydation charakterisire.

Die citirte, auf Schönbein bezügliche kurze Bemerkung konnte leicht zu der Vermuthung führen, als ob dieser Autor lediglich in einer seiner zahlreichen Abhandlungen einige gelegentliche kurze Notizen über den fraglichen Gegenstand niedergelegt hätte, während er seine schon im Jahre 1852 vorgenommenen, ziemlich einlässlichen Studien, welche zwar nicht der Feststellung der Zusammensetzung der neuen Säure, sondern den Eigenschaften derselben, insbesondere ihrem Bleichvermögen gewidmet waren, in nicht weniger als drei kleineren und grösseren Aufsätzen¹⁾ publicirt hatte.

Der Wortlaut der oben angeführten Notiz in Schützenberger's erster Abhandlung lässt aber auch erkennen, dass die dem ersten Beobachter der unterschwefligen Säure zugeschriebene Auffassung des Vorganges der Einwirkung auf Indigolösung auf ein Missverständniss zurückzuführen ist, welches entweder in der oft etwas ungewöhnlichen und allzu originellen Ausdrucksweise Schönbein's oder in irgend einem ungenauen Referate über die Schönbein'schen Abhandlungen seinen Grund haben mag. In keinem der mir zugänglichen Originalaufsätze des genannten Chemikers vermag ich eine Erklärung der Einwirkung der unterschwefligen Säure auf Indigo aufzufinden, welche der in jenem Passus als Schönbein's Meinung angeführten Deutung entspricht. Vielmehr spricht sich Schönbein in der oben erwähnten ersten Mittheilung über die neue Säure (Basler Verhandlungen 1852) folgendermaassen aus:

»Alle die Mittel, welche diese Säure zerstören, stellen auch die Farbe der durch dieselbe entbläuten Indigotinctur wieder her. Die durch die freie Säure entfärbte Indigolösung bläut sich selbst bei

1) I. Ueber den entfärbenden Einfluss einer eigenth. Säure des Schwefels und deren Salze auf das in Schwefelsäure gelöste Indigblau. Verhandlungen der Basler Naturf.-Gesellsch. v. 17. Nov. u. 19. Dec. 1852.

II. Ueber Farbenveränderungen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien 11, 464 (Oct. 1853) und Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. 61 193 (1854).

III. Ueber die Entbläuerung der Indigolösung durch saure Sulfit. Verh. d. Basler Naturf.-Gesellsch. II, 15 (Jan. 1858).

völliger Ausschliessung der Luft von selbst wieder, schneller in der Wärme, als in der Kälte, und zwar unter Ausscheidung von Schwefel.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass die mittels besagter Säure und deren Salze bewirkte Entfärbung des in Schwefelsäure gelösten Indigblaus nicht auf einer Desoxydation dieses Farbstoffs beruhen kann, wie schon der einzige Umstand beweist, dass ein desoxydirendes Mittel, der Schwefelwasserstoff, die entfärbte Indigolösung wieder zu bläuen vermag.«

Die hier citirte Stelle aus der ersten, die unterschweflige Säure behandelnden Publication Schönbein's beweist wohl in hinreichender Weise nicht allein, dass dieser Beobachter bei der Entbläuung des Indigos durch die fragliche Säure keine Oxydation des Farbstoffs (zu Isatin) durch irgendwie gebildetes Ozon angenommen hat, sondern auch, dass es sich nach seiner Auffassung ebensowenig um eine Reduction desselben zu Indigweiss, sondern um eine merkwürdige farblose, wenn auch im Uebrigen lockere Verbindung der unterschwefligen Säure mit Indigblau handelte.

Die Durchsicht seiner Arbeiten zeigt, dass der Basler Chemiker in seinen 1852, 1853 und 1858 veröffentlichten Mittheilungen über das Verhalten der neuen aus schwefliger Säure sich bildenden Verbindung zu Indigblau und zu anderen Substanzen eine so grosse Zahl von Einzelbeobachtungen über verschiedene Eigenschaften, über relative Stabilität und Veränderlichkeit der unterschwefligen Säure bekannt gegeben hat, dass zu einem einigermaassen klaren Bilde über die Natur des neuen Körpers im Wesentlichen nur mehr die Feststellung seiner Zusammensetzung nothwendig schien, eine allerdings unentbehrliche und höchst wichtige Ergänzung, welche dann fast zwei Decennien später durch die verdienstvollen Untersuchungen von Schützenberger und Bernthsen verwirklicht wurde.

Da meines Erachtens gerade einige der interessantesten Merkmale der unterschwefligen Säure in der neueren Literatur nicht Erwähnung gefunden haben, so mögen hier einige, bei zahlreichen Wiederholungen der Schönbein'schen Versuche bestätigte Daten Erwähnung finden und durch Mittheilung einzelner eigener Beobachtungen ergänzt werden.

In der grösseren (s. o. Fussnote unter II angeführten) Abhandlung »Ueber Farbenveränderungen«, in welcher der neuen Säure und ihrem chemischen Verhalten nicht weniger als 10 Seiten gewidmet sind, erwähnt der Autor zunächst der entfärbenden Wirkung, welche die schweflige Säure für sich allein, wenn auch in relativ schwächerer Weise, auf Indigolösung ausübt und welche mit der durch die neue (unterschweflige) Säure bewirkten Entbläuung in soweit übereinstimmt, als auch in diesem Falle die entfärbte Lösung sowohl durch oxydirende als durch desoxydirende Materien wieder gebläut wird.

Ebenso erfolgt Wiederbläuung durch Erwärmung (in verschlossenem Gefäss), wobei durch Abkühlung wieder Entfärbung bewirkt wird. Zugleich wird constatirt, dass die sauren Sulfite auf Indigolösung noch viel stärker entfärbend wirken, als die freie Säure.

Im weiteren Verlauf der genannten Arbeit ist von der neuen aus schwefliger Säure durch Einwirkung des Stromes oder des Zinks (oder Eisens) entstehenden Säure die Rede, wobei zunächst constatirt wird, dass die durch die freie Säure braungelb gefärbte wässrige Lösung, unter gleichzeitiger Aufhebung ihrer ganz eminenten Bleichkraft gegenüber Indigoblau, durch Ozon, Chlor, Brom, Untersalpetersäure und Schwefelwasserstoff entfärbt werde. Ausserdem wird darauf hingewiesen, dass die Salze der neuen Säure, welche durch Sättigung derselben mit Kali, Natron oder Zinkoxyd, wie auch durch Einwirkung des Volta'schen Stromes auf gelöste Sulfite (an der negativen Elektrode) erhaltlich sind, dieselben Wirkungen auf Indigolösung zeigen und durch die nämlichen Agentien, wie die freie Säure, zerstört werden. Zu den Eigenschaften der neuen Säure gehört nach Schönbein auch ihre Bildung aus schwefliger Säure durch phosphorige Säure, sowie die bald raschere, bald langsamere Ausscheidung von Metallsulfiden, welche dieselbe in Salzen verschiedener Metalle, wie z. B. des Kupfers, Wismuths, Kobalts, Nickels, Bleis, wie auch in Antimonsalzen hervorruft, während bei Silber- und Quecksilbersalzen ein Gemenge von Metall und Sulfid ausgeschieden zu werden scheint.

Als bemerkenswerth wird weiterhin angeführt, dass die Salze, wie z. B. das Zink- oder Eisensalz der neuen Säure auch bei Erhitzung unter Luftabschluss eine gewisse Stabilität aufweisen.

Unter den zahlreichen Stoffen, welche das Vermögen besitzen, die unterschweflige Säure und deren Salze zu zersetzen, führt Schönbein an: 1) von oxydirenden Agentien: Ozon und atmosphärische Luft, Quecksilberoxyd und Oxyde der Edelmetalle, Blei- und Mangansuperoxyd, Kobalt-superoxyd, salpetrige Säure, Chromsäure, Uebermangansäure, Chlor, Brom, Jod, Hypochlorite, Ferrisalze, Kupfersalze; 2) von desoxydirenden Agentien: Arsenige Säure, Kalium-Antimonyltartrat, Schwefelwasserstoff. Zu letzteren kommen noch hinzu: die Ferrosalze, Zinnchlorüre, verschiedene Aldehyde wie z. B. Benzaldehyd.

Nachdem Schönbein eine Reihe von Unterscheidungsmerkmalen mit Bezug auf die Thioschwefelsäure angegeben hat, fügt er Angaben über die ganz ausserordentliche Entfärbungskraft der neuen Säure und ihrer Salze hinsichtlich der Indigolösung hinzu, aus denen u. A. hervorgeht, dass 50 g einer wässrigen schwefligen Säure, nach Behandlung mit ca. 5 g Zink 1 kg Indigolösung (welche das 3000 fache Volum Wasser noch stark bläute) zu entfärben vermochte, während

dieselbe Menge der schwefligen Säure, mit etwas Zinkoxyd gesättigt, nur etwa 2 g der erwähnten Indiglösung, somit nur $\frac{1}{500}$ der ersteren Quantität entbläute.

Kaum bedarf es angesichts dieser Versuche einer näheren Erörterung darüber, dass die Entfärbung der genannten erheblichen Mengen von Indigolösung sich ebensowohl durch die gewöhnliche Annahme einer Ueberführung des Indigblaus in Indigweiss, d. h. durch die reducirende Wirkung der unterschwefligen Säure erklären lässt, als durch die zuerst von Schönbein geäusserte Ansicht, wonach die besagte Entbläuung auf einer eigenthümlichen lockeren Verbindung der Moleküle der hyposchwefligen Säure oder ihrer Salze mit den Molekülen des blauen Indigfarbstoffs beruht. In beiden Fällen würden bestimmte Mengen der hyposchwefligen Säure oder ihrer Salze mit bestimmten Mengen gelösten Indigblaus in Wirkung treten müssen, und wenn, um bei dem oben von Schönbein erwähnten Belege für das Entfärbungsvermögen der in Frage stehenden Säure zu bleiben, nach früheren Mittheilungen von Bernthsen¹⁾ (über quantitative Bestimmungen des Indigofarbstoffs mit hydroschwefligsaurem Natron) 1 mg dieses Salzes 2 mg Indigotin (oder 2 ccm einer Indigolösung, welche 1 g Indigotin pro Liter enthält) zu bleichen bzw. zu Indigweiss zu reduciren vermag, so müssen 50 g der mit Zink behandelten Lösung von schwefliger Säure, welche Schönbein in einer Concentration von ca. 5 pCt. anzuwenden pflegte, ungefähr 4 kg der eben genannten Indigotin-Lösung entfärben, falls wenigstens die Gesamtmenge der ursprünglich vorhandenen schwefligen Säure als in hyposchweflige Säure verwandelt betrachtet würde.

Von besonderem Interesse sind in der citirten längeren Abhandlung Schönbein's die Beobachtungen, welche er über die Wiederbläuung der durch hyposchweflige Säure oder ihre löslichen Salze entbläuten Indigolösung mittheilt und welche nach seiner Ueberzeugung den Beweis für die von ihm vertretene Auffassung über die Bildung lockerer farbloser Verbindungen der neuen Säure mit Indigfarbstoff erbringen.

Es wird constatirt, dass die Wiederbläuung der entfärbten Lösung durch alle oben angeführten Agentien, welche die hyposchweflige Säure oder ihre Salze verändern bzw. zerstören, wirkt, wobei noch die weitere Beobachtung erwähnenswerth scheint, dass die entfärbte Lösung durch Erwärmung, auch bei völliger Ausschliessung von Luft, wieder blaue Farbe annimmt, wobei eine Abscheidung von Schwefel zu beobachten ist.

Schönbein bekämpft in seiner Abhandlung ausdrücklich die Erklärung der Entfärbung durch Reduction des Indigblaus und be-

¹⁾ Diese Berichte 13, 2277.

merkt (S. 215 der citirten Arbeit): »Diese Umstände zusammen genommen machen es nach meinem Dafürhalten gewiss, dass die beschriebenen Entfärbungen und Wiederfärbungen der Indigolösung nicht auf einer Desoxydation und Reoxydation des in ihr enthaltenen Farbstoffes beruhen, sondern in etwas Anderem ihren Grund haben.«

Und weiterhin (S. 220): »Ich bin geneigt, anzunehmen, dass unsere eigenthümliche Säure und deren Salze auf den erregten Sauerstoff des Indigos wie der Schwefelwasserstoff u. s. w. auf den gleichbeschaffenen Sauerstoff des Eisenoxydes einwirken, so nämlich, dass sie den Grad der chemischen Erregbarkeit dieses Sauerstoffs und eben dadurch dessen Lichtauslöschungsvermögen vermindern.«

In welcher Weise nun auch die Chemie unserer Tage die originellen, in etwas fremdartiger Form geäußerten Anschauungen Schönbein's interpretiren mag, so geht aus der Abhandlung dieses Autors jedenfalls soviel hervor, dass nach seiner Auffassung die Entbläuung der Indigolösung durch unterschweflige Säure weder auf einer Zerstörung (Oxydation) noch auf einer Desoxydation des Farbstoffs beruht. Ungefähr gleichzeitig mit den ersten Mittheilungen über die neue Säure des Schwefels (November 1852) hatte übrigens Schönbein bereits auf einen Unterschied zwischen dem Verhalten der Indigolösung und der Lakmustinctur hingewiesen und gezeigt, dass letztere durch die mit Zink oder Eisen behandelte schweflige Säure gleichfalls entfärbt wird, dass aber hierbei der Farbstoff wirklich desoxydirt zu werden scheint, da er wohl durch Oxydationsmittel, nicht aber durch reducirende Agentien regenerirt werden kann.

Da für die Frage der Erklärung des Entfärbungsvermögens der hyposchwefligen Säure gegenüber Indigolösung namentlich die von Schönbein hervorgehobene Wiederbläuung der mittels jener Säure entbläuten Farbstofflösung durch Reductionsmittel theoretisches Interesse aufweist, so habe ich vor einiger Zeit anlässlich einer Studie über das Reducionsvermögen des Morphins und Acetanilids auch die Wirkung dieser Körper, sowie einiger anderer reducirender Substanzen auf die erwähnte entfärbte Indigolösung geprüft, um meine frühere Wiederholung und Bestätigung der Schönbein'schen Beobachtungen über die Wiederbläuung der mehrfach genannten Indigolösung durch reducirende Mittel wie Ferrosulfat, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür u. s. w. durch weitere Versuche zu ergänzen und zu bekräftigen.

Hierbei ergab sich in der That, dass eine Indigolösung (ca. $\frac{1}{4}$ g Indigblau in Form von Indigcarmin pro Liter enthaltend), welche mit der zur Entfärbung bezw. Gelbfärbung eben hinreichenden Menge der bräunlich-gelben Lösung von hyposchwefliger Säure, unter Zugabe eines sehr kleinen Ueberschusses der letzteren, versetzt ist, in auf-

fälliger Weise gebläut wird (theils partiell, theils bis zu annähernder Regeneration der ursprünglichen Färbung) durch freies mikrokrystallinisches Morphin, festes Acetanilid, wässrige Pyrogallol-lösung, gesättigte wässrige Anilinlösung, Paraldehyd und Benzaldehyd, falls letztere beiden Flüssigkeiten unter vollständigem Luftabschluss mit der entbläuten Farbstofflösung agitirt werden. Die Wiederbläuerung der entfärbten Flüssigkeit erfolgt hierbei in der Regel ebenso rasch und mit ähnlicher Intensität, wie diejenige, welche durch oxydirende Substanzen, wie z. B. durch Chromsäure, Uebermangansäure, Hypochlorite, Ferrisalze und Cuprisalze bewirkt werden kann. Da sich mir die Frage aufdrängte, ob möglicherweise die Einwirkung der hyposchwefligen Säure auf Indigo eine andere sei, wenn nicht die Indigolösung in die anfänglich überschüssige Säurelösung, sondern die letztere in die überschüssige Farbstofflösung eingetragen wird, so habe ich eine Anzahl von Versuchen in letztgenannter Weise vorgenommen; aber auch nach diesem Modus resultirten entfärbte Lösungen, welche zu oxydirenden und reducirenden Substanzen das oben beschriebene Verhalten in gleicher Art zeigten.

Ich gestehe, ausser Stande zu sein, die Beobachtungen über das gleichartige Verhalten von Oxydations- und Reductionsmitteln zu der gebleichten Farbstofflösung in Einklang mit der Annahme bringen zu können, dass die hyposchweflige Säure Indigblau zu Indigweiss reducirt; erscheint doch die Voraussetzung a priori unmöglich, dass eine Indigweisslösung, z. B. eine mittels Ferrosalz oder Traubenzucker in alkalischer Lösung hergestellte Indigküpe durch Einwirkung einer Substanz, wie Schwefelwasserstoff, Anilin, Pyrogallol u. s. w. gebläut werden könne.

Immerhin muss ich darauf hinweisen, dass bei meinen Versuchen nur Lösungen der freien hyposchwefligen Säure angewendet wurden; obwohl s. Z. Schönbein das übereinstimmende Verhalten der Salze der neuen Säure und der freien Säure selbst ausdrücklich hervorhebt, so darf ich doch, da mir eingehende eigene Erfahrungen über die Wirkungen ihrer Salze auf Indigolösung fehlen, die Möglichkeit nicht abweisen, dass die Säure unter gewissen Bedingungen, namentlich bei Gegenwart von etwas überschüssigem Alkali, nach Art eines wirklichen Reductionsmittels auf Indigblau einwirken könne. Ich bin deshalb auch weit davon entfernt, den Werth und die Brauchbarkeit der hyposchwefligsauren Salze zu gewissen quantitativen Bestimmungen von gelöstem Sauerstoff, von Indigotin u. s. w., wie solche besonders von Bernthsen¹⁾, Schützenberger und Risler²⁾, Müller³⁾ u. A.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Bull. de la soc. chim. Paris [2] 19, 152 und 20, 145.

³⁾ Bull. de la soc. ind. de Mulhouse 1874.

beschrieben worden sind, in Abrede stellen zu wollen. Da meine Stellung mir die Verpflichtung nahelegt, mich eher mit Gegenständen aus den Gebieten der pharmaceutischen, physiologischen und toxikologischen Chemie zu beschäftigen, so muss ich die weitere Verfolgung der angeregten Fragen Denjenigen überlassen, die sich specieller für jene Säure interessiren. Mir konnte lediglich daran gelegen sein, eine allgemein verbreitete und als selbstverständlich geltende Erklärung gewisser Vorgänge in Zweifel zu ziehen, und zwar auf Grund neuerer und älterer Beobachtungen, von denen die letzteren wohl übersehen worden sind, da sie weder in den neueren Abhandlungen über die bewusste Schwefelverbindung, noch in den mir zugänglichen Handbüchern Erwähnung gefunden haben.

Strassburg, Pharm. Institut der Universität.

494. G. de Chalmot: Die Bildung der Pentosane in den Pflanzen.

(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ogleich die Pentosane¹⁾ nicht das Interesse in uns erwecken können, das die Hexosane und die Eiweisskörper beanspruchen, so haben sie doch auch, schon ihrer weiten Verbreitung wegen, Anspruch auf unsere Aufmerksamkeit.

In den letzten Jahren sind Pentosane in fast sämtlichen Pflanzentheilen, wo man danach gesucht hat, aufgefunden worden und bisweilen in so grossen Mengen, dass sie 30 und mehr Procente von der Trockensubstanz ausmachen.

Schon seit einiger Zeit habe ich versucht aufzufinden, auf welche Weise die Pentosane in den Pflanzen entstehen. Ich bin ursprünglich von der allgemeinen Annahme ausgegangen, dass die Pentosen entweder neben Hexosen bei dem Assimilationsprocesse entstehen, oder dass die Pentosen aus Hexosen gebildet werden. Im Laufe meiner Versuche hat sich herausgestellt, dass die Pentosen nicht oder nur in sehr geringen Mengen bei dem Assimilationsprocesse entstehen. Die Mengen der löslichen Pentosen in den Blättern sind zu gering, um die sofortige Abfuhr von den in den Chlorophyllkörnern gebildeten Pentosen wahrscheinlich zu machen, und eine Anhäufung von Pentosen in den Blättern während des Tages findet nicht statt²⁾. Die Pentosen werden somit aus Hexosen gebildet. Ein directer Beweis hierfür ist

¹⁾ Pentosane sind Körper, die bei der Hydrolyse Pentosen liefern. Tollens.

²⁾ Journ. Americ. chem. Soc. 15, 618.