

der letztere etwas mehr von den unten beschriebenen Nebenproducten. Ob diese Unterschiede wirklich constant sind, erscheint mir noch zweifelhaft.

Wenn aus den alkoholischen Lösungen das Hydrazon auskrystallisirt ist, so beginnt die Ausscheidung der Nebenproducte in Form langer, gelber Prismen und hierauf feiner, gelber Nadelchen¹⁾. Die Prismen krystallisiren aus Alkohol in langen, glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 91—93°. Die gelbrothe Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid tief dunkelgrün gefärbt. Nach der Analyse liegt ein Phenylhydrazid des Formylphenylestigers, $\text{CHO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, vor.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$

Procente: C 70.87, H 5.51, N 11.02.

Gef. » » 70.54, » 6.02, » 10.94.

Ich beabsichtige, die beschriebenen Isomerieverhältnisse des Formylphenylestigers einer ausführlicheren Untersuchung zu unterwerfen und werde mich bemühen, dieselben auch bei den analogen Formylestern aufzusuchen.

Herrn J. Urbahn, der mich bei den Versuchen unterstützt hat, sage ich bei dieser Gelegenheit besten Dank für seine werthvolle Hilfe.

158. E. Winterstein: Ueber zwei aus Polyporusarten darstellbare Kohlenhydrate.

(Eingegangen am 28. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Im Band 26, Seite 3098, dieser Berichte habe ich über das Paradoxan, ein aus *Boletus edulis* gewonnenes Kohlenhydrat, Mittheilung gemacht. Jetzt möchte ich über zwei ähnliche Kohlenhydrate, welche sich aus *Polyporus betulinus* und *Pachyma-Cocos*, einer unterirdischen, knollenförmigen Pilzbildung, darstellen lassen, in aller Kürze berichten.

Zunächst beschreibe ich das aus *Polyporus betulinus* dargestellte Kohlenhydrat. Behufs Darstellung des Kohlenhydrats aus dem genannten Pilz wurde derselbe von der äusseren gelblichen Rinde befreit, so fein wie möglich gemahlen, dann, um die Proteinstoffe zu entfernen, mit sehr verdünntem Ammoniak in der Kälte behandelt.

¹⁾ Die Menge dieses ebenfalls stickstoffhaltigen Körpers reichte nicht zu näherer Untersuchung hin. Er schmilzt bei 155—156°. Die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure wird weder durch Eisenchlorid, noch durch Kaliumbichromat gefärbt.

Der ausgewaschene Rückstand wurde sodann längere Zeit mit kalter ca. 6proc. Natronlauge digerirt, die alkalische Lösung vom Unge- lösten durch Glaswolle abfiltrirt und in das Filtrat Kohlensäure ein- geleitet oder dasselbe mit Salzsäure schwach angesäuert; hierbei scheidet sich eine durchscheinende, voluminöse Gallerte aus, welche auf einem Filter durch Auswaschen vollständig von den Salzen befreit, dann mit Alkohol und Aether behandelt und über conc. Schwefelsäure getrocknet wurde. Auf diese Weise erhielt ich eine schneeweiße, amorphe, vollständig stickstoff- und nahezu aschen-freie Substanz, welche im Wasser und kalten verdünnten Säuren unlöslich ist, von concentrirten Säuren und verdünnten fixen Alkalien wird sie all- mählich gelöst. Die alkalische Lösung reducirt die Fehling'sche Lösung nicht; auf Zusatz von Natriumphosphat, Ammonphosphat oder verdünnten Säuren wird das Kohlenhydrat aus der alkalischen Lösung ausgefällt. Die alkalische Lösung ist rechtsdrehend. Das spezifische Drehungsvermögen einer 4proc. Lösung der Substanz in 5proc. Na- tronlauge beträgt für $(\alpha)_D + 240^\circ$. Mit concentrirter Schwefelsäure und Jod wird die Substanz schön blau gefärbt.

Bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure liefert das Kohlenhydrat Traubenzucker (*d*-Glucose). Ueber die Details dieser Versuche ist Fol- gendes anzugeben. 5 g Substanz wurden mit 35 g 75proc. Schwefel- säure längere Zeit stehen gelassen, die Masse sodann mit nahezu 1 L Wasser verdünnt und 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die von der Schwefelsäure befreite Flüssigkeit bei gelinder Wärme einge- dunstet und der Syrup mit Alkohol behandelt, der alkoholische Ex- tract lieferte Krystalle, welche noch einmal aus Methylalkohol um- krystallisirt wurden. Eine wässrige, nahezu 4proc. Lösung der Kry- stalle zeigte eine spec. Drehung für $(\alpha)_D = + 52.19^1)$; ferner gab die entstandene Glucose bei einem nach den Angaben von Stone und Tollens²⁾ ausgeführten Gährversuch nahezu ebensoviel Gas, als reiner Traubenzucker, das durch Erhitzen mit essigsauerm Phenyl- hydrazin dargestellte Osazon zeigte den Schmelzpunkt des Glucos- azons.

Bei der Elementaranalyse der bei 101—102^o getrockneten Sub- stanz erhielt ich Zahlen, die auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ stimmen.

Analyse: Ber. Procente:	Cl 44.44.	H 6.17
Gef. » »	44.65, 44.45,	» 6.67, 6.37.
Mittlere » »	44.55,	» 6.52.

Ich schlage vor, dieses Kohlenhydrat mit dem Namen Paraiso- dextran zu bezeichnen.

¹⁾ Das spezifische Drehungsvermögen des reinen Traubenzuckers beträgt in 10proc. Lösung für $(\alpha)_D + 52.74^\circ$. Tollens, Handbuch der Kohlenhy- drate S. 45.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 249, 259.

Eine Substanz von ähnlichen Eigenschaften und Verhalten hat Champignon¹⁾ aus Pachyma Cocos dargestellt, welche nach Pellet²⁾ die Formel $C_{30}H_{48}O_{38}$ besitzen soll. Dieselbe ist mit dem Namen Pachymose belegt worden³⁾. Von Prof. Ed. Schär in Strassburg auf die Wünschbarkeit einer erneuten Untersuchung dieser Substanz aufmerksam gemacht, habe ich mir dieses Kohlenhydrat dargestellt und auf die bei Hydrolyse entstehenden Producte untersucht. Behufs Darstellung verfuhr ich ebenso wie bei Darstellung von Paraisodextran angegeben ist. Ich erhielt eine weisse amorphe Masse, welche in Wasser und kalten verdünnten Säuren unlöslich ist, durch Digeriren mit Schulze'schem Reagenz und darauffolgendes Behandeln mit Ammoniak wird sie zerstört, in concentrirten Säuren und verdünnten fixen Alkalien löst sie sich allmählich auf. Aus der alkalischen Lösung wird die Pachymose auf Zusatz verdünnter Säuren, Alkohol, Chlorcalcium, Natriumphosphat, Magnesiumphosphat und Chlorammonium ausgefällt. Ob die Substanz in alkalischer Lösung optisch activ ist, vermochte ich nicht mit Sicherheit festzustellen, da eine 4 proc. Lösung keine deutliche Ablenkung zeigte und Lösungen höherer Concentration zu stark gefärbt sind, um sie untersuchen zu können. Von Jod und Schwefelsäure wird die Pachymose gelb gefärbt.

Die Hydrolyse wurde in der gleichen Weise ausgeführt, wie bei Paraisodextran angegeben ist. Ich erhielt ein Product, welches in seinen Eigenschaften mit Traubenzucker (*d*-Glucose) übereinstimmt, wie aus Folgendem zu ersehen ist.

Eine wässrige 10 proc. Lösung zeigte eine spezifische Drehung für $[\alpha]_D = + 52.76^\circ$. Beim Gährversuch resultirte nahezu ebensoviel Gas wie aus reinem Traubenzucker. Das Osazon schmolz bei 202° . Ferner lieferte ein Theil der Krystalle Zuckersäure, welche durch Silberbestimmung im Silbersalz identificirt wurde.

Die Analyse der bei 202° getrockneten Substanz gab folgende Resultate:

	Procenle:	C 41.11,	41.04,	H 7.19,	6.95.
Mittlere	»	» 41.07,		» 7.07.	

Die im Vorigen beschriebenen Kohlenhydrate haben zweifellos Aehnlichkeit mit dem von mir früher beschriebenen Paradextran; sie geben das gleiche Inversionsproduct und verhalten sich gegen Säuren und Alkalien ziemlich gleich; von der gewöhnlichen Cellulose unterscheiden sie sich dadurch, dass sie in verdünnten Laugen löslich

¹⁾ Husemann, Die Pflanzenstoffe, 285.

²⁾ ebendasselbst.

³⁾ Ob diese Bezeichnung von Champignon herrührt habe ich aus der Literaturangabe nicht ersehen können.

sind¹⁾; auch giebt nur das eine der genannten Kohlenhydrate, das Paraisodextran, Blaufärbung mit Jod und Schwefelsäure. Da nach den vorliegenden Angaben die Membranen einiger Pilze mit Schwefelsäure und Jod blau gefärbt werden und man wohl geneigt ist diese Blaufärbung auf die Anwesenheit echter Cellulose zurückzuführen, so würde die experimentelle Prüfung der Frage, ob vielleicht Kohlenhydrate, wie das Paraisodextran, die Ursache solcher Blaufärbung sein können, von Interesse sein.

Zürich, Agricultur-chem. Laboratorium des Polytechnicums.

159. Hans Rupe: Ueber Imidazolone und ihre Spaltungsproducte. III.

(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Campher-Imidazolone,

bearbeitet in Gemeinschaft mit Charles Gassmann.

In der ersten Mittheilung über Imidazolone²⁾ wurde zum Schlusse erwähnt, dass der Amidocampher mit cyansaurem Kali wohl einen Harnstoff giebt, dass die Reaction aber dabei stehen bleibt und nicht weiter zur Wasserabspaltung und Bildung eines Imidazolone-Ringes fortschreitet. Diese Condensation ist nun seitdem von uns ausgeführt worden, und wenn auch diese Untersuchung noch nicht ganz abgeschlossen ist, da die Constitution des entstandenen neuen Körpers nicht mit völliger Sicherheit ermittelt werden konnte, so wollen wir doch im Folgenden unsere bis jetzt erhaltenen Resultate mittheilen, da diese Arbeit, äusserer Umstände halber, eine vorübergehende Verzögerung erlitten hat.

Amidocampher. Der Amidocampher wurde aus dem Nitrosocampher nach der sehr zu empfehlenden Methode von Claisen und Manasse³⁾ durch Reduction mittels Zinkstaub und Essigsäure dargestellt. In die getrocknete ätherische Lösung der rohen Base wurde ein Kohlensäurestrom eingeleitet und dadurch das Carbonat in weissen krystallinischen Krusten ausgefällt. (Salzsäuregas einzuleiten ist nicht praktisch, da das Chlorhydrat sofort derartig gelatinös ausfällt, dass dadurch ein nicht unbeträchtlicher Theil der Base der Salzbildung entzogen wird.) 30 g Nitrosocampher geben 27 g kohlensauren Amidocampher.

¹⁾ Soviel bis jetzt bekannt, löst sich die Cellulose erst dann in verdünnten Alkalien, wenn sie durch Schulze'sches oder Hoffmeister's Reagenz verändert worden ist.

²⁾ Diese Berichte 27, 582.

³⁾ Ann. d. Chem. 274, 90.