

55. Herman Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen.
(11. Mittheilung).

(Eingegangen am 7. Januar 1903).

Ueber 8-Nitrochinolinjodmethylat.

Bekanntlich verbinden sich die ortho- (8) -Derivate des Chinolins bedeutend langsamer mit Jodmethyl als ihre Stellungen-Isomeren, und oft ist die Darstellung von Jodmethylaten überhaupt nicht gelungen, so z. B. bei allen in 8-Stellung die Gruppe NO_2 enthaltenden. Nachdem die Versuche, zu 8-Nitrochinolinalkyliumsalzen auf dem Umwege der Nitrirung von Chinolinalkyliumsalzen²⁾ zu gelangen, ohne Resultat geblieben waren, schien es überhaupt fraglich, ob dieselben existenzfähig seien.

Es ist mir mit Herrn A. Stavroulopoulos nun gelungen, das 8-Nitrochinolinjodmethylat darzustellen. Dimethylsulfat reagirt mit dem 8-Nitrochinolin unter Bildung eines Additionsproducts, das sich in ein orangefarbenes, schön krystallisirendes Jodmethylat verwandeln lässt.

0.2000 g Sbst.: 0,2810 g CO_2 , 0,0508 H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{J}$. Ber. C 37,97, H 2,87.

Gef. « 38,32, « 2,82.

Das Jodmethylat zersetzt sich sehr leicht: schon etwas über 100° beginnt die Abspaltung von Jodmethyl, momentan und vollständig erfolgt die Reaction bei 150—160°, und es bleibt Nitrochinolin zurück.

Die Nitrirung der Chinolinalkyliumsalze wird wiederholt, da es nicht ausgeschlossen erscheint, dass das 8-Derivat in Folge seiner Zeretzlichkeit übersehen worden ist. Der angegebene Weg soll zur Darstellung von Jodmethylaten eingeschlagen werden, die durch directe Einwirkung von Jodmethyl nicht bereitet werden konnten.

Genf, Universitätslaboratorium.

56. B. Tollens: Ueber Pentosanbestimmung.

(Eingegangen am 9. Januar 1903.)

Unter dem obigen Titel ist in Heft 20 des 35. Jahrganges dieser Berichte auf S. 4440—4443 von Jäger und Unger eine Mittheilung erschienen, in welcher der von mir mit einer Reihe von Mitarbeitern und Schülern ausgearbeiteten und jetzt recht verbreiteten Pentosanbestimmungs-Methode Mängel vorgeworfen werden, und hierbei wird nicht gesagt, dass ich diese Mängel sehr wohl erkannt und mehrfach auf dieselben hingewiesen habe.

¹⁾ Diese Berichte 24, 1984 [1891]. ²⁾ Diese Berichte 33, 2277 [1900].

Die Methode beruht bekanntlich auf der Destillation der Vegetabilien etc. mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht, der Fällung des hierbei entstandenen Furfurols mittels Phloroglucin, der Filtration und Wägung des 4 Stdn. bei 97—99° getrockneten Phloroglucides und der Berechnung auf Furfurol, Arabinose, Xylose, Pentosan u. s. w., und zwar am besten mittels Kröber's neuer Tabelle¹⁾.

Jäger und Unger heben als bedenklich hervor, dass beim Destilliren einiger Stoffe, so von Pfeffer, mit Salzsäure nicht nur Furfurol, sondern auch andere Stoffe, welche mit Phloroglucin Fällungen geben, entstehen und somit in den Niederschlag eingehen können.

Hierauf erwidere ich, dass ich nicht nur dieses Bedenken, sondern auch noch andere schon vor langer Zeit gehabt, sie mit einer Reihe von Mitarbeitern experimentell geprüft und die Resultate dieser Untersuchungen in der Litteratur niedergelegt habe.

So haben wir schon lange festgestellt, dass beim Destilliren von Pflanzenstoffen mit Salzsäure neben Furfurol auch Anderes entstehen kann, und die Bildung von Methyl-Furfurol aus Rhamnose, Fucose und vielen Rohmaterialien der Natur habe ich in Gemeinschaft mit Günther²⁾ und besonders Widtsoe³⁾ und Oshima⁴⁾ untersucht, und wir haben dabei angegeben, dass das Methyl-Furfurol durch Phenylhydrazin und Phloroglucin gefällt wird.

In Gemeinschaft mit Flint⁵⁾ habe ich den Einfluss von etwa entstehender Lävulinsäure oder von gebildetem Aceton beleuchtet.

Eine andere Bemerkung der HHrn. Jäger und Unger betrifft die Zusammensetzung des Furfurol-Phloroglucin-Niederschlages, welche wechselnd sein soll.

Hierzu führe ich an, dass ich den Niederschlag selbst nie quantitativ analysirt habe. Er ist stets dunkelgefärbt, amorph, weiterer Reinigung nicht zugänglich und (wie Kröber⁶⁾ es noch ganz besonders festgestellt hat) recht hygroskopisch; wir haben deshalb uns damit begnügt, experimentell genau zu bestimmen, wieviel Phloroglucid unter den stets peinlich innegehaltenen Bedingungen der Me-

¹⁾ Journal für Landwirtschaft 1900, S. 379—384 und Zeitschr. für physiolog. Chem. 36, 2.—3. Heft, Anhang.

²⁾ Ann. d. Chem. 271, 91.

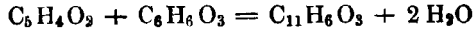
³⁾ Diese Berichte 33, 143 [1900]. ⁴⁾ Diese Berichte 34, 1425 [1901].

⁵⁾ Landwirtschaftliche Versuchsstationen 42, S. 394.

⁶⁾ Journal für Landwirtschaft 1900, S. 366.

thode aus den angewandten Mengen Furfurol, Arabinose und Xylose entsteht¹⁾.

Die Angabe in Kröber's Abhandlung, S. 377, dass der Niederschlag nach der Gleichung



entsteht, beruht darauf, dass man aus Furfurol, wenn man es in solchen Mengen, wie sie meistens bei der Pentosan-Salzsäure-Destillation auftreten, anwendet, fast genau so viel Phloroglucid erhält, wie der obigen Gleichung entspricht.

Dass die Phloroglucid-Niederschläge, je nach der Art der Entstehung und je nach der Art des Trocknens (ob 4 Stunden bei ca. 97° nach meiner Vorschrift, ob bei 105° oder bei 103°) verschiedene Zusammensetzung zeigen können, ist ebenso klar wie, dass die Niederschläge jedenfalls eine vielfach grössere, wohl durch Polymerisation entstandenen Formel besitzen müssen. Ferner ist zu beachten, dass infolge der grossen Hygroskopicität des Phloroglucids nur bei sehr grosser Vorsicht (wie sie Kröber bei der Pentosan-Methode anwendet) das Anziehen von Wasser beim Wägen vermieden werden kann.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass ich die Bedenken der Herren Jäger und Unger schon vor langer Zeit untersucht und auf ihre Bedeutung geprüft habe.

Ich habe mit meinen Mitarbeitern auch noch andere Bedenken geprüft, so die Bildung von kleinen oder grossen Mengen Furfurol aus Stoffen, welche keine Pentosen sind oder enthalten, wie Rohrzucker oder andere Hexakohlenhydrate, Glucuronsäure, Oxy-cellulose, Glycoson, und die Resultate sind an den betreffenden Orten angegeben.

Ueber diese Bedenken und die allgemeine Bedeutung der Pentosanbestimmungsmethode habe ich mich mehrfach geäussert, und ich verweise in dieser Hinsicht zunächst auf die Abhandlung von v. Feilitzen und mir²⁾.

Ferner sei es erlaubt, meine in einer nicht speciell chemischen Zeitschrift³⁾ gebrachte Anmerkung zu einer Abhandlung von Schöne und mir hier zu reproduciren, weil sie kurz auch die Bedenken der Herren Jäger und Unger anführt.

¹⁾ Für das Resultat der Pentosan-Bestimmungen ist es gleichgültig, wie die Zusammensetzung des Niederschlages ist, wenn nur gleichmässig und genau nach der Vorschrift gearbeitet wird, denn dann werden die gewogenen Phloroglucid-Mengen stets denselben Mengen Furfurol entsprechen.

²⁾ Diese Berichte 30, 2571 [1897].

³⁾ Journ. für Landwirthschaft 1901, 39.

»Bekanntlich bezeichnet man jetzt meistens mit dem Namen *Pentosan* und *Pentosen* jene Substanzen, welche beim Destilliren mit Salzsäure *Furfurol* liefern, mehrfach hatte der Eine von uns jedoch schon darauf aufmerksam gemacht, dass ausser den eigentlichen *Pentosen*, speciell *Arabinose* und *Xylose*, auch andere Stoffe, so die *Glycuronsäure*, die *Oxycellulose*, ja auch, wenn auch in sehr kleiner Quantität, die gewöhnlichen *Kohlenhydrate*, wie *Rohrzucker* und *Stärke*, *Furfurol* liefern, und dass demzufolge der Name *Pentose* und *Pentosan* nur als *Collectivname* für die *Furfurol* liefernden Stoffe zu betrachten ist. *Cross* und *Bevan* sind weiter gegangen, sie ziehen dem Namen *Pentosan* als ganz indifferent den Namen *Furfuroid* vor; man kann nicht viel dagegen einwenden, und *Stoklasa* ist in seinen *Publicationen* über die *Pentosane* dem Beispiele von *Cross* und *Bevan* gefolgt.

Da der Name *Pentosan* aber einmal eingeführt ist, ziehen wir vor, ihn beizubehalten, erinnern jedoch daran, dass ausser den eigentlichen *Pentosanen*, *Xylan* und *Araban*, d. h. den *Muttersubstanzen* der *Arabinose*, *Xylose* und vielleicht noch anderer *Pentosen* (*Ribose*, *Lyxose* etc.) unter diesem Namen noch andere Stoffe, welche *Furfurol* liefern, begriffen sein können, und wir bemerken bei dieser Gelegenheit auch, dass vielfach aus *Producten* der *Natur* beim Destilliren mit Salzsäure auch *Methylfurfurol* entsteht, welches bei der *Furfurolbestimmung* mit *Phloroglucin* oder auch dem älteren Fällungsmittel, dem *Phenylhydrazin*, ebenfalls gefällt und als *Furfurol* mitbestimmt wird und welches aus *Fucosan* oder *Fucose*, *Rhamnose* etc. entsteht.

Da man aus dem Gewicht des (gemengten) *Phloroglucides* das Gewicht des *Pentosans* berechnet, so folgt aus dem oben Gesagten, dass das so ermittelte Gewicht des *Pentosans* zwar im Allgemeinen nicht sehr weit von der *Wahrheit* entfernt sein wird, aber in einigen Fällen, so bei *Oxycellulose* n. dergl., oder vielleicht auch bei einigen *Naturproducten* erheblich zu hoch gefunden werden mag, indem dann ein Theil des *Furfurols* nicht vom *Pentosan*, sondern von anderen Stoffen herrührt, oder auch statt eines Theiles der *Pentosane* eine entsprechende Menge *Methylpentosane* in den untersuchten *Materialien* vorhanden ist.«

In der *Zeitschrift für physiologische Chemie*, 36, 243, habe ich mich ferner vor kurzem folgendermaassen geäußert:

»Bei den *Pentosen-* und *Pentosan-Bestimmungen* darf man nicht vergessen, dass sie wegen der zahlreichen Bedenken, welche ihnen anhaften, in die Reihe der ‚conventionellen Methoden‘ gehören.«