

Auszug aus dem
Protokoll der Vorstandssitzung

vom 19. Mai 1908.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: W. Nernst, E. Buchner, E. Fischer, S. Gabriel, C. Liebermann, A. Pinner, R. Pschorr, C. Schotten, H. Wichelhaus, W. Will, sowie der Generalsekretär Hr. P. Jacobson.

32. Der Vorstand nimmt davon Kenntnis, daß die folgenden Anteilhaber der Gesellschaft Hofmannhaus m. b. H. auf die Rückzahlung ihrer Geschäftsanteile Verzicht geleistet haben:

Dr. Rud. Geigy (Basel)	5 000 Mk.
Kommerzienrat Leichner (Berlin)	5 000 » (Hälfte seines An-
Prof. Dr. B. Lepsius (Griesheim)	5 000 » teils v. 10 000 M.)
Geh. Komm.-Rat Oehler (Frankfurt a. M.)	10 000 »

Ferner sind die folgenden Beiträge zur Einlösung von bisher nicht getilgten Geschäftsanteilen eingegangen:

Direktion der Höchster Farbwerke (Höchst a. M.)	10 000 Mk.
Dr. K. Goldschmidt (Essen)	1 000 »
Dr. F. Rössler (Frankfurt a. M.)	500 »

Der Vorstand spricht für diese Förderung des Hofmannhaus-Unternehmens seinen wärmsten Dank aus.

Der Vorsitzende:
W. Nernst.

Der Schriftführer:
W. Will.

Mitteilungen.

303. B. Tollens und F. Rorive:

Über Farben- und Spektralreaktionen der Zuckerarten mit Naphthoresorcin und Salzsäure.

(Eingegangen am 9. Mai 1908.)

Im Phloroglucin, Orcin und Resorcin, den Substanzen, welche beim Erwärmen mit Salzsäure und Spuren der verschiedenen Zuckerarten besondere Spektral- und Farbenreaktionen geben, sind bekanntlich die in den Benzolkern eingetretenen Seitengruppen in den Stellungen 1:3 oder 1:3:5, während Pyrogallol mit der Stellung 1:2:3 zu den obigen Reaktionen nicht zu gebrauchen ist.

Beim Suchen nach anderen, nicht zu schwer zu beschaffenden Stoffen, welche nur 1:3-Gruppen enthalten, fiel dem einen von uns das 1:3-Dioxy-naphthalin oder Naphthoresorcin ein, welches von Metzner¹⁾, sowie von Friedländer und Rüdts²⁾ dargestellt und beschrieben ist, und welches von den Farbenfabriken (vorm. Fr. Bayer & Co.)³⁾ in Elberfeld hergestellt wird, und schon vor mehreren Jahren hat er in Gemeinschaft mit Dr. Mütter⁴⁾ Versuche mit Naphthoresorcin angestellt. Hierzu und zu den jetzt beschriebenen Versuchen haben von den Farbenfabriken freundlichst gesandte Präparate gedient, für welche wir unseren besten Dank aussprechen.

Mit dem Naphthoresorcin zeigen sich ähnlich schöne und auffallende Reaktionen wie mit den oben genannten Benzolderivaten, wenn man es mit den Zuckerarten und Salzsäure erwärmt, doch sind die im Spektralapparate auftretenden Absorptionsbanden weit weniger bestimmt als die Banden, welche man mit Phloroglucin, Salzsäure und den Pentosen erhält.

Man kann Zucker und Naphthoresorcin mit Alkohol und Salzsäure, und auch mit Wasser und Salzsäure erwärmen; das Operieren mit Alkohol ist bequemer, weil der »Absatz« (s. u.) gelöst bleibt und keine Filtration erforderlich macht; das Arbeiten mit Wasser ist aber sicherer, weil sich hier ein unlöslicher Stoff bildet, welcher, von etwaigen gefärbten Nebenprodukten durch Abfiltrieren getrennt und dann in Alkohol gelöst, die Reaktionen gut zeigt.

Man arbeitet mit Wasser und Salzsäure, ungefähr wie ich (Tollens) es als »Absatzmethode«⁵⁾ für die Reaktionen mit Phloroglucin und Orcin beschrieben habe.

Einige Körnchen der Zuckerarten und circa die gleiche Menge Naphthoresorcin erwärmt man mit ungefähr 10 ccm eines Gemenges gleicher Volume Wasser und konzentrierter Salzsäure von 1.19 spez. Gewicht in einem Probierglase langsam über einer kleinen Flamme zum Kochen, hält dies 1—3 Minuten sehr gelinde an, setzt dann die trübe und dunkel gewordene Flüssigkeit beiseite und schüttelt sie nach 3—5 Minuten unter einem Wasserstrahl bis zum völligen Erkalten. Dann gießt man die Flüssigkeit auf ein in einem Trichterchen mit angeschmolzenem Piccardschen Rohr befindliches Filter und wäscht den »Absatz« auf dem Filter drei- bis viermal mit Wasser aus, bis das Filtrat fast farblos abläuft. Darauf schleudert man das etwa noch im Filtrierrohr befindliche Wasser fort und gießt

1) Ann. d. Chem. **298**, 388. 2) Diese Berichte **29**, 1609 [1896].

3) Chemiker-Ztg. **1896**, 601; **1897**, 80.

4) Diese Berichte **37**, 300 (Anm.) [1904].

5) Diese Berichte **29**, 1202 [1896].

Alkohol von 95° Tr. auf das Filter. Der Absatz löst sich, und man fängt die stark gefärbte und häufig außerordentlich stark grün fluorescierende Flüssigkeit in einem Probierring auf.

Meistens (immer, wenn man gegen 20 mg der Zucker angewandt hat) ist die Flüssigkeit viel zu dunkel, um genügend Licht durchzulassen. Man gießt deshalb sehr vorsichtig Alkohol auf dieselbe und erhält so oben in dem Rohr eine sehr helle, allmählich nach unten dunkler werdende Flüssigkeit.

Wenn man nun den unteren Teil des Rohres vor den Spalt des Spektralapparates bringt, nichts sieht und dann das Rohr senkt, so erhellt sich das Spektrum, und die etwaigen Absorptionsbanden erscheinen zuerst als dunkle herabhängende Zapfen und nachher als mehr oder weniger breite Streifen.

Es sind auf ihr Verhalten gegenüber dem neuen Reagens untersucht worden:

- A. Pentosen: Arabinose und Xylose,
- B. Methyl-pentosen: Rhamnose und Fucose,
- C. Hexosen: a) Ketosen: Fructose, Sorbose,
b) Aldosen: Glucose, Mannose, Galaktose,
- D. Disaccharide: Rohrzucker, Maltose, Milchsücker, Melibiose,
- E. Polysaccharide: Trehalose, Raffinose, Stachyose, Stärke, Dextrin, Glykogen,
- F. Glykoside: Amygdalin, Salicin, Phlorrhizin,
- G. Glucuronsäure-lacton: Euxanthinsäure, Urochloralsäure, Urobutylchloralsäure,
- H. Lävulinsäure, Zuckersäure, Milchsäure.

In einer ausführlicheren Abhandlung in der Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie wird das Verhalten der obigen Stoffe genauer geschildert. Hier möge Folgendes genügen:

Beim Erwärmen mit Naphthoresorcin, Salzsäure und Wasser geben die Pentosen (Arabinose und Xylose) wie alle anderen Zuckerarten zuerst Färbung, dann Ausscheidungen. Die Absatz-Alkohollösungen zeigen keine besonders auffallenden Reaktionen, doch sind sie grün fluorescierend, und sie zeigen eine nicht sehr bestimmte Bande im Grün des Spektrums bei 12—13 der Skala des von uns angewandten kleinen Desagaschen Spektralapparates.

Die Methyl-pentosen (Rhamnose und Fucose) geben violett-blaue Lösungen von außerordentlich starker grüner Fluorescenz. In der Durchsicht zeigen sie eine Bande auf der D-Linie und eine andere im Grün.

Von den Hexosen zeichnen sich die Ketosen (Fructose und Sorbose) dadurch aus, daß sie beim Erwärmen mit Naphtho-

resorcin und Salzsäure schön rote Flüssigkeiten liefern, welche eine etwas mehr purpur- oder violettrote Nuance besitzen als die Flüssigkeit, welche man bei der Seliwanoffschen Reaktion mit Resorcin erhält. Es zeigt sich eine schwache Bande im Grün. Es tritt beim Kochen dann Trübung und Huminabscheidung ein.

Die Absatz-Alkohollösung ist gelbbraun.

Die Aldosen (Glucose und Mannose) geben Absatz-Alkohollösungen mit einer Bande im Grün.

Die Galaktose reagiert langsamer als Glucose, und sie gibt Absatz-Alkohollösungen, welche neben der Bande im Grün auch eine Bande auf der D-Linie zeigen. Diese Bande auf der D-Linie tritt nur dann auf, wenn im Verhältnis zur Galaktose wenig Naphthoresorcin angewandt ist.

Ist Fructose zugleich gegenwärtig, so tritt die Bande auf der D-Linie nicht auf, und erst, wenn ca. 6 Teile Galaktose auf 1 Teil Fructose gegenwärtig waren, konnten wir die Bande auf der D-Linie deutlich sehen.

Rohrzucker zeigt die Rotfärbung der Fructose und gibt Absatz-Alkohollösungen mit der Bande im Grün auf 12—13.

Maltose verhält sich wie Glucose, ebenso Stärke, Glykogen, Dextrin, Trehalose.

Milchzucker zeigt in der Absatz-Alkohollösung neben der Bande 12—13 auch die Bande auf der D-Linie, und ebenso verhält sich die Melibiose von A. Bau.

Raffinose und Stachyose, welche bekanntlich hydrolytisch in Glucose, Fructose, Galaktose zerfallen, zeigen die Rotfärbung der Fructose, und die Absatz-Alkohollösung zeigt die Bande 12—13 in Grün, aber nicht die Bande der Galaktose auf der D-Linie, und es hat sich gezeigt, daß die Gegenwart der Fructose das Auftreten dieser Bande verhindert (s. o.).

Wenn man diese Zuckerarten vor dem Zufügen des Naphthoresorcins während einer halben Stunde mit dem Gemenge von Wasser und konzentrierter Salzsäure im Wasserbade kocht und hierdurch die Fructose zersetzt, dann die Flüssigkeit filtriert, mit etwas Blutkohle entfärbt und wieder filtriert, so gibt diese Flüssigkeit nach dem Zusatze von Naphthoresorcin und dem Kochen Absatz-Alkohollösungen, welche die Bande auf der D-Linie zeigen.

Die Glykoside Amygdalin, Salicin, Phlorrhizin verhielten sich wie Glucose.

Die Glucuronsäure nähert sich in ihrem Verhalten den Methylpentosen, denn sie liefert Absatz-Alkohollösungen von sehr schön blauer Farbe; sie zeigt eine schöne dunkle Bande auf

der D-Linie, neben welcher der brechbare Teil des Spektrums blau sichtbar bleibt.

Euxanthinsäure, Urochloralsäure, Urobutylchloralsäure (also die sog. »gepaarten Glucuronsäuren«) verhalten sich wie das Glucuronsäure-lacton.

Stoffe, welche mit Salzsäure allein keine Abscheidung brauner Stoffe geben, so Lävulinsäure, Zuckersäure, Milchsäure, geben keine Reaktion mit Naphthoresorcin; es sind also, ähnlich wie bei den Reaktionen der Zuckerarten mit Phloroglucin, Orcin, Naphthol usw., die beim Erhitzen mit Säuren entstehenden huminartigen Stoffe¹⁾, welche auch mit dem Naphthoresorcin die Farben- und Spektralerscheinungen entstehen lassen.

Formaldehyd gibt mit Naphthoresorcin und Salzsäure, ähnlich wie mit den übrigen phenolartigen Stoffen, flockige, bald dunkel werdende Fällungen.

Folgende Hauptresultate mögen hervorgehoben werden:

1. Mit Fructose und Sorbose geben Naphthoresorcin und Salzsäure beim gelinden Erwärmen schön purpurrote Färbungen.

2. Mit Glucose, Mannose und den Stoffen, welche hydrolytisch diese Glucosen liefern, entstehen Absatz-Alkohollösungen, welche eine Bande im Grün zeigen.

3. Mit Galaktose und Zuckerarten, welche sie enthalten, entstehen Absatz-Alkohollösungen mit der Bande im Grün und einer Bande auf der D-Linie. Ist zugleich Fructose vorhanden, so erscheint die D-Bande erst nach der Zerstörung der Fructose.

4. Mit den Pentosen und besonders den Methyl-pentosen entstehen stark grün fluorescierende Absatz-Lösungen; die mit den Methyl-pentosen erhaltenen Absatz-Lösungen zeigen eine Bande auf der D-Linie und eine zweite im Grün.

5. Mit Glucuronsäure entstehen eine sehr schön blaue Absatz-Alkohollösung und eine Bande auf der D-Linie. Trotz der Ähnlichkeit des Verhaltens der Glucuronsäure und der Methyl-pentosen hat diese Reaktion für die Auffindung der Glucuronsäure Wert; einfacher und genauer kann man aber die Glucuronsäure auf die in der folgenden Abhandlung beschriebene Art nachweisen.

¹⁾ Tollens, Chem.-Ztg. 11, 77 [1887], siehe auch Molisch und Ihl.