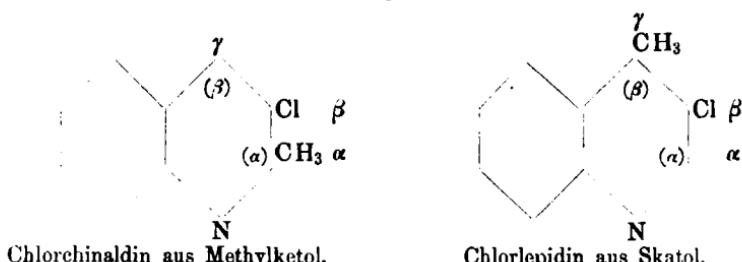


Wenn man nun annimmt, dass bei der Verwandlung des Methylketols und des Skatols in Chinolinverbindungen der aus dem Chloroform stammende Rest $\text{C}.\text{Cl}$ immer in die gleiche Stellung in die betreffenden Pyrrolkerne eintritt, was sehr wahrscheinlich ist, so ist es klar, dass derselbe nicht die Orthostellung einnehmen kann, da sonst drei verschiedene α -Chlormethylchinoline bestehen würden, die zwei von mir erhaltenen und die Knorr'sche Verbindung, was unmöglich ist; ebenso wenig kann aber der $\text{C}.\text{Cl}$ -Rest in die Parastellung eintreten, weil in diesem Falle eines der von mir beschriebenen Chlormethylchinoline mit jenem von Conrad und Limpach identisch sein müsste. Das fünfte Kohlenstoffatom muss daher, genau wie bei der Verwandlung von Pyrrol in Chlorpyridin, in die Metastellung eintreten, und die von mir entdeckten Basen müssen daher durch die folgenden Formeln dargestellt werden:



Ich hoffe, demnächst durch die Darstellung grösserer Mengen von Chinaldin aus dem oben beschriebenen Bromchinaldin jeden Zweifel über die Richtigkeit der hier entwickelten Betrachtungen beseitigen zu können.

Roma. Istituto Chimico, den 12. Juni 1887.

545. C. Wehmer: Zur Kohlenhydrat-Natur der Formose.. (Eingegangen am 27. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. O. Löw bespricht in einer früheren Nummer dieser Berichte¹⁾ den Charakter der von ihm dargestellten Formose²⁾ und wendet sich gegen die von Tollens und mir³⁾ ausgesprochene Ansicht, dass diese Verbindung einstweilen den Kohlenhydraten nicht zugezählt werden könne. Weitere Stützen für die von ihm gezogenen Folgerungen sind

¹⁾ Diese Berichte XX. 141.

²⁾ Habilitationsschrift, München 1886.

³⁾ Botanische Zeitung 1883, No. 3. pag. 417. — 1886, pag. 81 und 151.

nun **intwischen nicht erbracht resp. veröffentlicht worden**¹⁾), und so darf ich wohl annehmen — da Hr. Löw sich auch nicht im entgegengesetzten Sinne ausgesprochen — dass derselbe noch den gleichen Standpunkt vertritt. Ich werde mir daher gestatten, einige weitere Thatsachen zur Charakterisirung der Formose hier in Kürze mitzutheilen, ohne auf eine Kritik der Bemerkungen Löw's einzugehen.

Durch die Versuche von Böhm, A. Meyer und Laurent wissen wir, dass entstärkte Pflanzenblätter oder etiolirte Sprosse unter Ausschluss des Lichtes die Fähigkeit besitzen, Dextrose, Lävulose, Galaktose, Maltose, Rohrzucker, Manuit, Dulcit und selbst Glycerin — welche ihnen als 10 prozentige Nährösungen dargeboten werden — in Stärke überzuführen. Aus der Reihe der Glykosen mit 6 Kohlenstoffatomen sind demnach die bisher geprüften Vertreter (Dextrose, Lävulose, Galaktose) sämmtlich mit positivem Erfolge untersucht. Da Löw auch dahin die Formose stellt und ihr mit Bestimmtheit Kohlenhydratcharakter zuschreibt, so schien es von Interesse, auch ihr Verhalten nach dieser Richtung zu studiren. Die in Gemeinschaft mit Hrn. Professor Berthold im Laufe dieses Sommers von mir angestellten Versuche ergaben nun, dass Pflanzen, welche aus Dextrose, Rohrzucker, Mannit und Glycerin mit Leichtigkeit Stärke bilden, aus Formose unter denselben Bedingungen keine nachweisbare Spur derselben erzeugt haben; dass diese sich demnach in ihrem Verhalten dem Inosit, Erythrit, Trioxymethylen etc. anschliesst.²⁾

Ohne der bisher noch beschränkten Zahl von Versuchen eine allzu grosse Bedeutung beilegen zu wollen, will ich doch bemerken, dass diese Thatsache schwerlich für einen Zuckercharakter der Verbindung zu deuten ist.

Des Weiteren möchte ich noch hinzufügen, dass ich auch das Verhalten der Formose gegen sehr verdünnte Säuren geprüft habe. Löw sagt darüber³⁾, indem er die Anwendung einer concentrirteren Säure — obschon diese überall bei den Kohlenhydraten vermehrte Lävulinsäureabspaltung bewirkt — als nicht maassgebend hinstellt, dass Lävulinsäurebildung aus der Formose »nur bei Anwendung sehr verdünnter Salzsäure zu erwarten sein dürfte (1—2 pCt.)«.

28 g Formosesyrup wurden mit 100 g Wasser und 5 g Salzsäure (spec. Gew. = 1.2 also ca. 40 pCt. Chlorwasserstoff enthaltend) 11 Stunden im Kolben mit aufgesetztem Rohr gekocht. Es trat bald Bräunung ein und nach ca. 2 Stunden Ausscheidung von flockigen, dunklen Humin-

¹⁾ An kritischen Beurtheilungen im entgegengesetzten Sinne fehlt es jedoch keineswegs, so vom Recensenten der »Naturw. Rundschau« 1886.

²⁾ Ausführliche Beschreibung der Versuche ist an anderen Orten nachzusehen.

³⁾ Diese Berichte XX, 142.

massen. Ihr Gewicht betrug getrocknet 3.5 g. Das Filtrat, welches starke Jodoformreaction und Reduction von Fehling'scher Lösung zeigte, wurde 5 mal mit dem gleichen Volumen Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren desselben blieben 2—3 ccm einer sauer reagirenden, gelb-braunen Flüssigkeit, welche die gleichen Reactionen wie die Kochflüssigkeit gab, und die mit Zinkoxyd digerirt, filtrirt und eingedampft einen dunkelbraunen, lackartigen Rückstand hinterliess.

Ein Silbersalz der etwa vorhandenen Lävulinsäure war nicht zu erhalten, selbst nach mehrfachem Reinigen trat sofortige Zersetzung und Ausscheidung von metallischem Silber in schwarzen Massen und Spiegelform ein. Nach wiederholtem Abfiltriren derselben erneuerte sich beim geringsten Erwärmen derselbe Vorgang, und selbst das anfangs farblose Filtrat zeigte nach kurzem Stehen dieselbe Erscheinung.

In gleicher Weise habe ich das Verhalten gegen Phosphorsäure geprüft, welche nach voraufgegangenen Versuchen mit Dextrose und Stärke nur mit letzterer Spuren von lävulinsaurem Silber giebt.

Es wurden 15 g Formose mit 75 g einer 13 prozentigen Säure 20 Stunden gekocht, wobei nach 3 Stunden die Zersetzung begann und 2.3 g brauner Huminsubstanz erhalten wurde. Der weitere Vorgang verlief ganz wie vorher, auch hier war lävulinsaures Silber nicht nachzuweisen. Die Kochflüssigkeit lieferte nach dem Ausfällen der Phosphorsäure als Kalksalz, Digeriren mit Thierkohle etc. 8 g gebräunter Formose — es war demnach auch hier der Eingriff der Säure nur ein sehr mässiger gewesen.

Das Verhalten der Formose gegen sehr gelinde einwirkende Säuren schliesst sich also dem gegen concentrirtere an: Lävulinsäure ist in keinem Falle nachzuweisen.

Hr. Löw hält diese Thatsache allerdings für wenig beweisend, da er sagt, dass in dieser Hinsicht erst wenige Zuckerarten geprüft sind. Das dürfte doch nicht ganz zutreffen. Es sind bisher auf Lävulinsäurebildung geprüft: Dextrose, Lävulose, Galaktose, Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Raffinose, des weiteren Cellulose, Stärke, Läulin, Inulin, Gummi, Caraghenmoos — sämmtlich mit positivem Erfolge¹⁾. Da sich überdies sämmtliche Kohlenhydrate mit wenigen Ausnahmen in Dextrose, Lävulose und Galaktose übersetzen lassen, so gilt für sie alle dasselbe. Es bleiben dann nur noch wenige schlechter bekannte übrig. Zweifelhaft ist Sorbin — bei dem hohen Preise schwer in genügender Menge zu erhalten. Inosit und Arabinose scheiden als Kohlenhydrate ganz aus, — sie sind es auch, von denen bisher mit

¹⁾ Diese Berichte X, 1444; VI, 309; VII, 1375; XVIII, 2095; XVI, 379.
Ann. Chem. Pharm. 227, 228: 206, 131.

Sicherheit constatirt ist, dass sie keine Lävulinsäure liefern¹⁾). Gerade dies Kriterium scheint damit zu einem vorzüglichen Mittel geeignet, die Kohlenhydratnatur einer Verbindung bez. ihre Verwandtschaft zu den Kohlenhydraten im engeren Sinne festzustellen. Die Formose verhält sich hier aber negativ, also haben wir vor der Hand, ehe über ihre Constitution etwas bekannt ist, sie von der Verwandtschaft der Glykosen, in die Hr. Löw sie stellt, auszuschliessen. Dieser Schluss scheint nur logisch, ohne dass man damit eine ungerechtfertigte Aufstellung macht.

Was wissen wir denn von ihr? Kaum dürfen wir mit Sicherheit aussprechen, dass ihr Molekül 6 Kohlenstoffatome enthält, denn durch Oxydation ist noch keine Säure mit 6 Kohlenstoffatomen erhalten worden; die Analyse liefert nur Verhältniszahlen, und für die Phenylhydrazinverbindung²⁾, welche in dem bedeutsamen Umstände von den gleichen Verbindungen der Glykosen abweicht, dass sie 1 Atom Sauerstoff weniger enthält, sind auch andere Annahmen möglich. Nehmen wir aber trotzdem 6 Kohlenstoffatome an, so sind wir über die Vertheilung der andern Gruppen noch im Ungewissen und dürfen auf Aldehyd- resp. Ketongruppen wohl kaum mit Sicherheit schliessen, da mit Natriumamalgam kein dem Dulcit oder Mannit entsprechender Körper und desgl. kein Additionsproduct mit Blausäure erhalten ist. Eine den Carbonsäuren der Dextrose etc. analoge Verbindung fehlt gleichfalls, ebenso gut charakterisierte Substitutionsderivate, welche einen Schluss auf die Zahl der Hydroxylgruppen zulassen.

Der süsse Geschmack, Reduction von Fehling'scher Lösung, die amorphen Verbindungen mit Baryt und Blei, von denen die Analysenzahlen der letzteren auch nach Löw nur auf die Mischung zweier Salze »deutens³⁾», können doch kaum für die Zuckernatur entscheidend sein, selbst wenn die verlangte Zahl der Kohlenstoffatome, die leichte Zersetbarkeit mit Säuren oder Alkalien hinzukommt. Aus dem Condensationsproduct des Acetaldehyds, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin, und welches gleichfalls einen braunen Syrup darstellt, habe ich mit Salzsäure gleichfalls dicke schwarze Huminmassen abgeschieden — wie denn überall die Analogie noch weiter geht. Die Reaction von Molisch darf doch wohl noch kaum angeführt werden — wir wissen doch, dass sie weit davon entfernt ist, nur für Zuckerarten zu gelten.

¹⁾ Inaugural-Dissertation 1886. Arabinose nach neuesten Untersuchungen im hiesigen Agricultur-Chem.-Laboratorium.

²⁾ Löw gibt den Schmelzpunkt 122—123° an. Nahezu übereinstimmend fand ich 124°.

³⁾ Habilitationschrift pag. 20.

Nach alle dem, was wir bisher über die Formose wissen, kann es wohl kaum zweifelhaft sein, dass dieser Körper eine nähere Verwandtschaft mit den Zuckerarten nicht besitzt. Ist nicht schon die Nichtaufnahme von Seiten der lebenden Pflanze ein Misstrauensvotum gegen seine Natur als Kohlenhydrat?

Göttingen, Pflanzenphysiolog. Institut.

546. Chr. Ris: Ueber Derivate des β -Dinaphthylamins.

(Eingegangen am 1. October.)

Das β -Dinaphthylamin erinnert im Reactionsvermögen vielfach an das Diphenylamin, ist aber bis jetzt verhältnissmässig wenig untersucht worden.

Benz¹⁾) hat die Acetyl- und Pikrinsäureverbindung des β -Dinaphthylamins dargestellt; einerseits Claus und Richter²⁾), andererseits ich³⁾ berichteten über das Benzoyldi- β -naphthylamin, sowie über das daraus erhältene Phenyl- β -naphthylacridin; ich habe später das Thio- β -dinaphthylamin, sowie Derivate⁴⁾ desselben beschrieben und auch etliche Spaltungsverhältnisse des β -Dinaphthylamins⁵⁾ mitgetheilt.

Durch veränderte Lebenslage gehindert, die Untersuchung des β -Dinaphthylamins fortzusetzen, erlaube ich mir, noch einiger Versuchsergebnisse mit diesem Körper zu gedenken. Zuvor jedoch ein paar Worte über zweckmässige Verarbeitung des in der Industrie als Nebenproduct erhaltenen, noch rohen β -Dinaphthylamins.

Das mir zur Verfügung gestellte Präparat, welches das Universitätslaboratorium der Liberalität der HHrn. Durand und Huguenin in Basel verdankt — ein voluminöses, krystallinisches, graues Pulver — löste sich in kochendem Benzol zwar vollständig auf, aber das erforderliche, mehrfache Umkristallisiren des Körpers macht sich, wegen dessen spärlicher Löslichkeit, ungemein lästig.

Ich habe daher das Rohproduct aus einer Retorte destillirt, unter separater Auffangung der allerersten, von Naphtalin nicht freien Theile. In der Retorte hinterblieb eine nicht unerhebliche Menge

¹⁾ Diese Berichte XVI, 9.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1595.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2029.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 2240.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 2017.