

489. W. E. Stone: Ueber die quantitative Bestimmung von Pentosen in Vegetabilien.

(Eingegangen am 10. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Tollens und seinen Schülern sind vor Kurzem zwei Methoden zur quantitativen Bestimmung der Pentosen (resp. Pentosan) ausgearbeitet¹⁾. Zu gleicher Zeit habe ich mich mit derselben Sache beschäftigt und möchte die Resultate hier kurz erwähnen.

Alle vorgeschlagenen Methoden sind auf die allgemeine Reaction der Pentosen, nämlich die Furfurolbildung gegründet, unterscheiden sich aber durch die Art und Weise der Bestimmung des Furfurols.

Bei der ursprünglichen Untersuchung der Bildung des Furfurols aus Pentosen wurde das Product als Furfuramid gewogen. Diese Methode wurde aber als sehr unvollkommen anerkannt, wegen der Löslichkeit des Furfuramids.

Später benutzten Tollens und Günther die Reaction des Aldehyds mit Phenylhydrazin zu einem Titrirverfahren. Auch diese Methode zeigte sich als unbefriedigend. Dann haben Tollens und de Chalmot dieselbe Reaction gravimetrisch ausgeführt und das abgeschiedene Furfurolhydrazon gewogen. Auch diese Verbindung ist nicht ganz unlöslich und insofern die Methode fehlerhaft.

Zum Theil verfahre ich wie Tollens und seine Mitarbeiter, indem ich die Destillation des Rohmaterials mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht, unter regelmässigem Ersetzen des Destillats durch neue Portionen Säure, so weit fortsetze, bis das Destillat keine Reaction mit essigsaurem Anilin mehr giebt. Anstatt den Destillirkolben in ein Bad von Oel oder Wood'schem Metall zu setzen, erhitze ich ihn auf einem Drahtnetz über einer kleinen Flamme zum ruhigen Kochen; es darf in fünf Minuten nicht mehr als 10 ccm überdestilliren. Das Destillat wird mit Soda neutralisiert, ein kleiner Ueberschuss von Essigsäure zugegeben und mit Wasser zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt. Hiervon nehme ich kleine Portionen (gewöhnlich 25 ccm) zum Titiren mit einer Lösung von Phenylhydrazin von bestimmtem Werth. Letztere bereitet man durch Auflösen von 1 g salzaurem Phenylhydrazin mit 3 g essigsaurem Natron in 500 ccm Wasser.

Den Werth derselben bestimmt man durch Titiren gegen eine Furfurolösung von bekanntem Werth (1 g reines Furfuramid mit wenig Essigsäure und Wasser zu einem Liter). Die Phenylhydrazinlösung ist unbeständig und verliert ihren Werth nach 24 Stunden.

Die Titration wird auf folgende Weise ausgeführt. Zu 25 ccm des Destillats lässt man aus einer Burette eine bestimmte Quantität

¹⁾ Tollens und Günther, diese Berichte XXIII, 1751 und Tollens und de Chalmot, ibid. XXIV, 695.

Phenylhydrazin zufiessen, erhitzt dann rasch zum Kochen, wobei sich die Lösung, unter Bildung des Furfurolhydrazons, erst gelb und dann roth färbt. Sofort nach dem Aufkochen kühlte man es schnell und filtrirt eine kleine Portion (2 ccm) ab. Wenn das Filtrat nicht ganz klar bleibt, muss es noch einmal filtrirt werden. Dann giebt man ein doppeltes Volum Fehling'sche Lösung zu, schüttelt und kocht das Gemisch wieder auf. Ist der kleinste Ueberschuss Phenylhydrazin gegenwärtig, so folgt augenblicklich Kupferreduction unter Auftritt einer auffallenden grüngelben Farbe. Falls dagegen Furfurol im Ueberschuss ist, bleibt die Fehling'sche Lösung unverändert. Die letztere dient also als sehr empfindlicher Indicator¹⁾. Je nachdem zu viel oder zu wenig Phenylhydrazin bei der ersten Titration gebraucht wird, wiederholt man die Operation mit weniger resp. mehr Phenylhydrazinlösung, gerade wie es bei einer Glycose - Titration üblich ist.

So erfährt man in vier bis sechs Versuchen den Werth des Destillats in der Phenylhydrazinlösung, die ihrerseits, gegen die bekannte Furfurollösung, schon bestimmt ist.

Obgleich die Lösungen sehr verdünnt sind, kann man bis auf ein Zehntel Cubikcentimeter mit grosser Genauigkeit arbeiten. Ich halte die Methode für sehr exact zur Bestimmung des Furfurols in verdünnten Lösungen.

Behufs der Bestimmung der Pentosen in Vegetabilien hat sie einen Fehler, nämlich die zerstörende Destillation des Materials mit Säuren liefert unzweifelhaft weniger als die theoretische Menge Furfurol. Doch kann man ganz gut vergleichbare Resultate bekommen, wie die folgenden Beispiele zeigen. Eine jede Zahl wurde von einer verschiedenen Destillation erhalten.

| | | |
|--------------------------------|---|------------------------|
| Gummi aus Maiskolben | { | a) 51.88 pCt. Furfurol |
| | | b) 48.66 » » |
| Weizenkleie | { | a) 6.83 » » |
| | | b) 7.16 » » |
| Gemisch von Weizenkleie und | { | a) 4.61 » » |
| Maismehl | | b) 4.64 » » |
| Kaninchendung I | { | a) 7.99 » » |
| | | b) 8.30 » » |
| » II | { | a) 7.76 » » |
| | | b) 8.62 » » |
| » III | { | a) 10.59 » » |
| | | b) 10.04 » » |

¹⁾ Ein Theil Phenylhydrazin in 55000 Theilen Wasser reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte.

Diese Methode erlaubt also eine befriedigende quantitative Bestimmung des Gehaltes von verschiedenen Substanzen an Pentosen. Hiernach ist es erst möglich, Kenntniss über den Nährwerth und die physiologische Wirkung der Pentosen zu bekommen. Nach dieser Richtung hin habe ich Versuche über ihre Verdaulichkeit ausgeführt und werde bald darüber berichten.

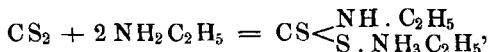
Chemisches Laboratorium, Purdue University, La Fayette, Ind., U. S. A.

490. S. M. Losanitsch: Ueber die aromatischen Dithiocarbamate.

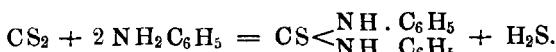
[Auszug aus der Mittheilung in der serb. Akademie der Wissenschaften.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die aromatischen Amine verhalten sich bekanntlich gegen Schwefelkohlenstoff anders, als die Amine der Fettreihe; während diese sich mit Schwefelkohlenstoff zu Salzen der entsprechenden Dithiocarbaminsäuren vereinigen:



erzeugen jene unter Schwefelwasserstoffabspaltung die aromatischen Thioharnstoffe:



Weith zeigte, dass letztere Reaction durch Kaliumhydrat beschleunigt wird, und nahm an, dass die Wirkung des Kaliumhydrats in der Abspaltung des Schwefelwasserstoffs besteht¹⁾. Diese Annahme ist jedoch nicht ganz richtig.

Meiner Auffassung nach können aromatische Dithiocarbamate, z. B. $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \swarrow \\ \text{S} \cdot \text{N} \text{H}_3 \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, sich nicht bilden, weil die aromatische Ammoniumgruppe ($\text{N} \text{H}_3 \text{C}_6\text{H}_5$) sehr schwach basisch ist. Um diese Auffassung zu begründen, liess ich auf Schwefelkohlenstoff ein aromatisches Amin unter Mitwirkung einer Base einwirken, in der Hoffnung, dass sich ein Salz der aromatischen Dithiocarbaminsäure bilden

¹⁾ Diese Berichte VI, 967.