

obskuren, wenig sauberen Weinkneipe in einer steilen Seitenstraße der Via Roma. Dort saß behaglich in die Ecke gedrückt der sonst etwas brummige Bibliothekar Dr. SCHOEBEL und um ihn herum die Mehrzahl der deutschen Besucher der Station. Andere Ausländer kamen selten und fast nie Italiener — mit zwei Ausnahmen, dem Verehrer Deutschlands und der Station, Dr. Poso, und dem hünenhaften famosen Konservator, CAVALIERE LOBIANCO. Wenn er kam, dann ging es hoch her! Er setzte sich auf den Tisch, ergriff die Mandoline, und es wurde viel und sehr laut gesungen. Dazwischen wurden Anekdoten zum besten gegeben, Erlebnisse erzählt und die Abwesenden durchgehechelt. Selbst DRIESCH wandte sich von tiefen und transzendenten Problemen greifbarsten Wirklichkeiten zu, bis sich die Mitternachtsstunde näherte und die meisten sich eilten, noch vor Toresschluß ihr Haus zu erreichen und so eine Lire zu sparen. Ein kleiner Trupp endete aber häufig unter LOBIANCOS sachkundiger Führung in einer Pizzeria, um eine halbgare Piza zu essen, oder in einem Delikatessengeschäft am Toledo, wo dann ein noch weniger verdaulicher Riesen-Oktopus unter die Zähne genommen wurde.

Prof. A. DOHRN war in dem Jahre schon früh aus Deutschland zurückgekehrt. Manchmal wurde ich in seinem etwas düsteren Stationszimmer zu einer von ihm selbst gebrauten Tasse Kaffee eingeladen — einmal war Prof. BÜTSCHLI zugegen, und es war ein unvergeßlicher Eindruck, diese beiden schönen, charaktervollen Köpfe nebeneinander zu sehen —, sehr viel häufiger aber zu kleinen, zwanglosen Abendgesellschaften in seinem Hause. Da sah man fast immer interessante Menschen und konnte ihn selber, wenn er dazu aufgelegt war, als glänzenden Unterhalter bewundern. War es ihm nicht drum, dann allerdings sagte er fast nichts und überließ seine Gäste nach Tisch sich selbst.

Anfang Dezember tauchte auch sein ältester, mir seit früher Jugend befreundeter Sohn BOGISLAW nach in Stettin absolvierter Militärzeit in der Station auf. Wir nannten ihn unter uns den „Kronprinz von Neapel“, denn man tuschelte sich zu, daß er zum späteren Nachfolger seines Vaters ausersehen sei. (Statt dessen wurde er aber Landwirt, und sein allen jetzigen Besuchern der Station hilfreich zur Seite stehender Bruder REINHARD trat an seine Stelle.) BOGISLAW und ich trieben zusammen allerhand Allotria, spielten

abends in dem damals recht verwahrlosten Wäldchen am Torretta-Ende der Villa nazionale ein primitives Radpolo und fuhren, wenn es recht stürmte, mit dem Stationsdampfer zum Fischen in den Golf hinaus. Aus dem Dretsch wurde dabei allerdings nicht viel, aber wir freuten uns, wenn einer der wenigen Dazugeladenen eine weiße Nase bekam.

SCHÖNLEINS Leben hatte ein tragisches Ende genommen. — Eines Tages, im Januar glaube ich, ließ Prof. DOHRN mich zu sich rufen und fragte mich unvermittelt, ob ich an SCHÖNLEINS Stelle die Leitung der physiologischen Abteilung übernehmen wolle. Vielleicht hatte ich dies Angebot im Stillen erhofft; aber es kam mir doch so überraschend, daß ich mir Bedenkzeit erbat. Schon das gefiel dem impulsiven Mann nicht. Er hatte erwartet, daß ich dieses für einen so jungen Mann glänzende und ehrenvolle Anerbieten sofort annehmen würde. Immerhin übernahm ich zunächst provisorisch einige der wenigen Funktionen, die in der damals noch sehr kleinen physiologischen Abteilung auszuüben waren, um mich einzuarbeiten. Schmerzlich war mir die Entdeckung, daß DOHRN die von mir geliebte SCHÖNLEINSche Drehbank zwar für die Station erworben, sie aber in die allgemeine Werkstatt des Signor STORRER hatte schaffen lassen.

Die Verhandlungen zogen sich in die Länge, und ich reiste im Frühjahr ab, ohne daß die Entscheidung gefallen war. Der allmächtige Personalreferent im Preussischen Kultusministerium, ALTHOFF, sagte mir zwar im August, man würde mich in Berlin nicht vergessen, auch wenn ich nach Neapel ginge, aber vorher sollte ich mich noch habilitieren. Das gelang auch im Herbst, aber auf den Kompromißvorschlag DOHRNS: abwechselnd ein halb Jahr Straßburger Assistent und Privatdozent und ein halb Jahr Abteilungsleiter in Neapel, wollten weder GOLTZ noch die Fakultät eingehen. So schrieb ich ab! Prof. ANTON DOHRN hat es mir nicht lange nachgetragen. Bei meinem nächsten Besuch in Neapel 1901 wich die anfängliche Kühle bald der alten Freundlichkeit.

So war ich zwar kurze Zeit bei ihm Lehrling, wurde aber nie bei ihm Geselle. Und das war vielleicht für beide Teile und auch für die Station das beste, denn sie erhielt in BURIAN und HENZE bessere Abteilungsleiter, als ich selber es wahrscheinlich hätte werden können.

## Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

### Über die quantitative Bestimmung von Pentosen mittels Bromwasserstoffsäure.

Trotz vieler Verbesserungsvorschläge ist die quantitative Bestimmung von Pentosen durch Überführung in Furfurol noch mit einer Reihe von Unsicherheitsfaktoren behaftet. Die übliche Destillation mit 13proz. Kochsalzhaltiger oder 14proz. Salzsäure liefert aus Xylose, abhängig von der angewandten Menge, Furfurol in einer Ausbeute von 73 bis

88% der Theorie, aus Arabinose von sogar nur 67—69% der Theorie<sup>1)</sup>. Dabei bilden sich huminähnliche Zersetzungs- und Kondensationsprodukte, z. B. aus Xylose in einer Menge von 10,3%; auch reines Furfurol geht bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure in der Hitze von 25% in derartige Nebenprodukte über<sup>2)</sup>.

Die Salzsäuredestillation hat den weiteren Nachteil, aus den stetigen Begleitern der Pentosen, den Hexosen, kleine Mengen Oxymethylfurfurol abzuspalten, die bei der Be-

stimmung des Furfurols Fehler verursachen. Dies gilt besonders für die Ermittlung des Furfurols durch Oxydation mit Bromid-Bromatlösung<sup>3)</sup>, die auch das Oxymethylfurfurof miterfaßt. Diese Methode ergibt auch bei reinem Furfurof schwankende Werte, da die Oxydation nicht bei der Brenzschleimsäure haltmacht, sondern in Abhängigkeit von Temperatur und Bromatüberschuß zu höherem Sauerstoffverbrauch führt<sup>4)</sup>. Hier kann man durch Festlegung der Reaktionsbedingungen, Anwendung eines gleichbleibenden Überschusses an Oxydationsmittel und Temperaturkontrolle zu genaueren Werten gelangen, jedoch nie verhindern, daß etwa vorhandenes Oxymethylfurfurof mitbestimmt wird. Man zieht es deshalb für genaue Untersuchungen vor, das Furfurof mit Barbitursäure zu fällen, da Oxymethylfurfurof in sehr verdünnten Lösungen damit keinen Niederschlag ergibt<sup>5)</sup>. Das entstehende gelbgefärbte Kondensationsprodukt ist jedoch in dem zu seiner Bildung notwendigen salzsauren Medium zum Teil löslich, so daß zur Berechnung der Furfurolausbeute ein Löslichkeitsfaktor herangezogen werden muß.

überdestilliert, was 2—4 Stunden in Anspruch nimmt, und im Destillat das Furfurof mittels Barbitursäure oder Thiobarbitursäure gefälf. An Stelle der Berechnung einen universellen Löslichkeitsfaktor zugrunde zu legen, empfiehlt es sich, für bestimmte Mengen reinen frisch destillierten Furfurols, die in 500 ccm Flüssigkeit entstehende Niederschlagsmenge zu bestimmen und dann der graphisch darstellbaren Beziehung zwischen Furfurof und Niederschlag die tatsächlich vorhandene Menge Furfurof zu entnehmen. So läßt sich auch die Bestimmung kleinster Mengen Furfurof mit großer Genauigkeit durchführen.

Wird Glukose mit Bromwasserstoffsäure destilliert, so läßt sich im Gegensatz zu Salzsäure kein Oxymethylfurfurof im Destillat mittels Barbitursäure oder Thiobarbitursäure nachweisen. Bei der Titration mit Bromat wird ein innerhalb der Fehlergrenze liegender sehr niedriger Wert erhalten. Glukose kann also die Bestimmung der Xylose nicht im geringsten stören. Infolgedessen gestattet die Anwendung der Bromwasserstoffsäure, die Pentosen mit wesentlich größerer Genauigkeit als bisher dort quantitativ zu bestimm-

Zahlentafel.

Substanz	Angewandte Menge		Destillation mit 13 proz. Kochsalzhaltiger HCl			Destillation mit 23,1 gewichtsproz. Bromwasserstoffsäure		
			titriert mit Bromid-Bromat		gefälf mit Barbitursäure	titriert mit Bromid-Bromat		gefälf mit Barbitursäure
			ohne Vorsichtsmaßregeln	mit Überschuß und Temperaturkontrolle		ohne Vorsichtsmaßregeln	mit Überschuß und Temperaturkontrolle	
	g	%						
Xylose umkristallisiert	0,3	Furfurof der Theorie	81,82	76,77	73,28	105,56	99,89	99,90
Arabinose umkristallisiert	0,18	Furfurof der Theorie	74,04	70,28	69,25	103,37	99,80	99,85
Glukose (MERCK)	2,0	Oxymethyl-Furfurof auf Glukose	1,99	1,47	0,11	0,68	0,41	0,0
Pektin (SCHUCHARDT)	0,3	Furfurof auf Pektin	17,13	16,30	14,56	26,64	25,24	25,26
Fichtenholz	2,0	Furfurof auf Holz	4,81	4,70	3,39	5,33	4,99	4,57
Buchenholz	1,0	Furfurof auf Holz	14,46	—	12,70	18,96	18,09	17,87

Man ist deshalb dazu übergegangen, durch Versuchsreihen die aus bestimmten Mengen reiner Pentosen unter genau festgelegten Bedingungen im Salzsäuredestillat entstehenden Niederschlagsmengen zu ermitteln und unter Berücksichtigung ihrer Löslichkeit einen Umrechnungsfaktor für Xylose zu errechnen. Dieser beträgt nach LECHNER und ILLIG<sup>4)</sup> 1,83 für Xylose, 2,32 für Arabinose. Da die Theorie einen Faktor von 1,56 für Furfurof : Pentose verlangt, entsprechen also die erzielten Ausbeuten für Xylose 85,25 % und für Arabinose 67,24 % der Theorie.

Wir haben nun festgestellt, daß sich mit Bromwasserstoffsäure Xylose und Arabinose quantitativ in Furfurof überführen lassen. Die Ausführung der Bestimmung ist einfacher als mit Salzsäure, da die Bromwasserstoffsäure bei der Destillation nicht übergeht und infolgedessen die teilweise Neutralisation der im Destillat befindlichen Salzsäure entfällt. Die Methode ist derart zuverlässig, daß sie sogar den Reinheitsgrad der Pentosen zu bestimmen erlaubt. So lieferte ein Handelspräparat von Xylose zunächst 93 % Furfurof der Theorie und nach viermaligem Umkristallisieren aus 98proz. Alkohol etwa 100 %. Während der Destillation entstehen keinerlei Rückstände, die Bromwasserstoffsäure bleibt klar und kann wieder benutzt werden. Die Gewinnung des Furfurols in theoretischer Ausbeute ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß das gebildete Furfurof durch Bromwasserstoffsäure keine Veränderung erleidet. Reines Furfurof kann damit der Destillation unterworfen werden und findet sich im Destillat quantitativ wieder.

Auch dieses bleibt im Gegensatz zum Salzsäuredestillat farblos und bei längerem Stehen unverändert. Mit Barbitursäure und Thiobarbitursäure entstehen darin nach dem Ansäuern mit Salzsäure citronengelbe und reingelbe Niederschläge, während die des Salzsäuredestillats je nach der Reinheit der verwandten Substanzen dunkelgelb bis erdfarben gefärbt sind. Am besten eignet sich eine 20—30proz. Bromwasserstoffsäure; die zu prüfende Substanz wird in einem 500 ccm fassenden Destillierkolben mit 150 ccm der Säure versetzt und dann die Destillation begonnen, die bei 104—105° statthat. Nach dem Abdestillieren von 50 ccm Flüssigkeit werden 50 ccm destilliertes Wasser in den Kolben zufließen gelassen; insgesamt werden so 400—800 ccm

men, wo sie als Pentosane mit Hexosanen zusammen vorkommen und wo die Menge der Hexosen die der Pentosen um ein Vielfaches übertrifft, also in den pflanzlichen Zellwänden des Holzes und in Zellstoffen. Die spezifische Wirkung der Bromwasserstoffsäure erstreckt sich auch auf Uronsäuren, aus denen die Salzsäure ebenfalls nur etwa 31—43 % der theoretisch zu erwartenden Menge Furfurof abspaltet (nach NORMAN<sup>6)</sup> aus Glukuronsäure 39,37 %, aus Galakturonsäure 43,1 % d. Th.; nach LECHNER<sup>7)</sup> aus Glukuronsäure 31,0 % d. Th.). Pektin, das Uronsäure in der Form von Galakturonsäureanhydrid enthält, ergab mit Bromwasserstoffsäure eine wesentlich höhere Furfurolausbeute als bisher im Schrifttum berichtet wurde<sup>8)</sup> und wie sie sich mit Salzsäure erzielen läßt. Einige Ergebnisse sind in der vorstehenden Zahlentafel zusammengestellt.

Die spezifische Wirkung der Bromwasserstoffsäure bleibt auch in Mischung mit anderen Mineralsäuren erhalten. Kleine Zusätze von Bromwasserstoffsäure vermögen z. B. die mit Schwefelsäure erhaltene Furfurolausbeute um ein Wesentliches zu steigern. Auch verdünnte, z. B. 0,5proz. Bromwasserstoffsäure liefert bei erhöhter Temperatur und unter Druck beträchtlich größere Mengen Furfurof aus pentosanhaltigen Pflanzenstoffen als andere Mineralsäuren unter denselben Bedingungen.

Eine ausführliche Veröffentlichung der bisher mit Bromwasserstoffsäure erhaltenen Ergebnisse ist in Vorbereitung.

Darmstadt, Institut für Zellstoff- und Papierchemie an der Technischen Hochschule, den 10. November 1940.

GEORG JAYME. PAULA SARTEN.

<sup>1)</sup> R. LECHNER u. R. ILLIG, Biochem. Z. 299, 174 (1938).

<sup>2)</sup> C. D. HURD u. L. L. ISENHOUR, J. amer. chem. Soc. 54, 317 (1932).

<sup>3)</sup> W. I. POWELL u. H. WHITTAKER, J. Soc. chem. Ind. 43, 35 (1924).

<sup>4)</sup> R. MARSHALL u. T. W. NORRIS, Biochemic. J. 31, 1289 (1937) (Ref. C 1938 II, 1093).

<sup>5)</sup> E. UNGER u. R. JÄGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 1222 (1903).

<sup>6)</sup> A. G. NORMAN, Biochemie der Cellulose 1937, S. 215.

<sup>7)</sup> R. LECHNER, Biochem. Z. 306, 218 (1940).

<sup>8)</sup> A. G. NORMAN, Biochemie der Cellulose 1937, S. 93.