

sitzt, so kommen wir zu dem Schlusse, dass das Cellulosemolekül kleiner ist, als das der Stärke. Vom Standpunkte der Pflanzenphysiologie bietet diese Schlussfolgerung ein grosses Interesse dar. —

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule in Charlottenburg.

354. Carl Neuberg: Ueber die Harnpentose, ein optisch inactives, natürlich vorkommendes Kohlehydrat.

[Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Emil Fischer¹⁾ sprach am Schlusse seines zusammenhängenden Vortrags über die Synthesen in der Zuckerreihe die Vermuthung aus, dass der Aufbau der Kohlehydrate im Organismus in ähnlicher Weise erfolge, wie er selbst ihre Synthese bewerkstelligte, d. h. dass das primäre Product der Assimilation die inactive, racemische Form sei, deren eine Componente durch biologische Prozesse als Zucker der Vernichtung anheimfällt, während die andere intact bleibt. So könnte man erklären, dass bisher ausschliesslich optisch active Zucker²⁾ in der Natur beobachtet sind.

Wenn auch nach den späteren ausgedehnten Untersuchungen von Brown und Morris über diesen Gegenstand die Fischer'sche Ansicht nicht unter allen Umständen zutreffen braucht, so erscheint ihre Richtigkeit doch in dem im Folgenden beschriebenen Falle nicht ausgeschlossen, in welchem zum ersten Male ein optisch inactiver, racemischer Zucker in der Natur gefunden ist.

Vor etwa 8 Jahren entdeckte E. Salkowski³⁾ das Vorkommen von Pentose im Harn und stellte diesen für die physiologische Chemie hochbedeutsamen Befund durch eine Reihe von Analysen des Osazons, durch Isolirung beträchtlicher Mengen Furfurols, durch den positiven Ausfall der Tollens'schen Phloroglucin- und Orcin-Probe, kurz durch alle Reactionen, die für Pentose charakteristisch sind, ausser Zweifel. Derartige Fälle, bei denen Pentose, die man früher nur als Zucker

¹⁾ Diese Berichte 23, 2138.

²⁾ Wohl sind natürlich vorkommende inactive Derivate von Zuckern bekannt, so die Alkohole Dulcit, Adonit und Erythrit. Dieselben sind aber nicht racemisch, sondern verdanken ihre optische Inactivität intramolekularem Ausgleich und entstehen dementsprechend durch Reduction der zugehörigen activen Aldosen, wie dies bezüglich der *d*-Galactose, der *l*-Ribose und der *d*-Erythrose nachgewiesen ist.

³⁾ Centralbl. f. d. med. W. 1892, No. 19 und 35.

des Pflanzenreiches gekannt hatte, andauernd und in beträchtlicher Menge vom menschlichen Organismus ausgeschieden wird, sind durchaus nicht vereinzelt geblieben: sowohl von dem Entdecker selbst, wie auch von anderen Forschern¹⁾ sind etliche dieser Art beobachtet worden.

Die nähere Untersuchung ergab, dass es sich in diesen Fällen um eine interessante Anomalie des menschlichen Stoffwechsels handelt, dass eine neue Art von »Zuckerkrankheit« vorliegt, bei der an Stelle von Traubenzucker Pentose ausgeschieden wird und die von Salkowski im Gegensatz zu der lange bekannten Glucosurie den Namen Pentosurie erhielt.

Von besonderer Wichtigkeit für die Deutung der Herkunft der Harnpentose ist nun die Frage nach ihrer Constitution. Ihre Beantwortung ist schon von E. Salkowski¹⁾ selbst versucht worden, aber aus Mangel an Material nicht zu befriedigendem Abschluss gelangt; doch stellte er bereits fest, dass die Lösung des Osazons keine wahrnehmbare Drehung zeigt, dass es sich also möglicherweise um ein optisch inactives²⁾ Kohlehydrat handle, um so mehr, als der Harn selbst optisch inactiv war. In ähnlichem Sinne äusserten sich F. Blumenthal und P. Bergell³⁾, die sich auf der Klinik des Hrn. Prof. v. Leyden mit dieser Frage beschäftigten und glaubten, auf Grund ihrer Untersuchung das Vorliegen von Arabinose ausschliessen zu können.

¹⁾ E. Salkowski, Ztschr. f. physiolog. Chem. 27, 525—533; F. Blumenthal, Berl. klin. Wochenschr. 1895, Nr. 26; E. Reale, Centralbl. f. innere Medicin 1894, 680; Colombini, Maly's Jahresbericht 1897, 733; Kälz und Vogel, Ztschr. f. Biologie 32, 185; Bial, Ztschr. für klin. Medicin 39, Heft 5.

²⁾ Nach mündlicher Mittheilung von Hrn. Prof. Salkowski war die Gegenwart von *l*-Xylose auf Grund der Löslichkeitsbestimmungen der Osazone unwahrscheinlich gemacht.

³⁾ Verhandlg. d. physiolog. Gesellsch. zu Berlin 1899—1900. — Die Herren Blumenthal und Bergell bedienten sich zur Abscheidung der Pentose ihres originellen Erdalkalipentosatverfahrens. Aus einem so complicirten Substanzgemisch aber, wie Harn, lässt sich wohl kaum mittels Baryt eine Reindarstellung des neuen Zuckers erreichen, da ihm stets die Baryumsalze der im Harn befindlichen Säuren anhaften werden. Dementsprechend erhielten Blumenthal und Bergell zwar eine krystallinische, noch stark aschehaltige Abscheidung, die wohl die Pentose mit enthielt, aber so hygroskopisch war, dass — wie mir Hr. Blumenthal selbst mittheilt — keine Analyse davon veröffentlicht ist. Eine auf anderem Wege, nämlich durch Bleiessig und Ammoniak, gewonnene Abscheidung der Harnpentose war noch so unrein, dass sie z. B. kein *p*-Bromphenylhydrazon lieferte, woraus beide Forscher den Schluss zogen, dass es sich nicht um Arabinose handeln könne, eine Folgerung, die durch vorliegende Arbeit nicht bestätigt ist.

Bei der Unsicherheit der gewonnenen Ergebnisse nahm ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. Salkowski die Versuche zur Reindarstellung des Zuckers wieder auf.

Da die Harnpentose in unreiner Lösung sehr empfindlich ist, gelingt ihre Isolirung auch auf dem Wege einer Bleifällung nicht. Daher erschien mir die Darstellung und nachherige Spaltung eines Hydrazons als die einzige aussichtsvolle Möglichkeit, dieses Zuckers habhaft zu werden, zumal diese Methode in jüngster Zeit so ausserordentlich vervollkommenet ist. Dieser Weg hat dann auch unter folgenden Bedingungen zum Ziele geführt.

20 L. Pentoseharn¹⁾ wurden im Vacuum bei ca. 36° auf ein kleines Volumen eingeengt und durch Zusatz von viel Alkohol von der Hauptmenge der anorganischen Salze befreit. Durch Wiederholung dieser Operation mit der alkoholischen Lösung der Pentose erhielt ich schliesslich eine Flüssigkeit, die im Wesentlichen ausser der Pentose nur noch reichliche Mengen von Harnstoff und Kreatinin enthielt. Aus ihr versuchte ich nun, die Pentose als Hydrazon abzuscheiden, aber weder mit *p*-Bromphenylhydrazin, Methylphenylhydrazin oder Phenylhydrazin selbst, noch mit dem jüngst von Ruff und Ollendorff²⁾ empfohlenen Benzylphenylhydrazin konnte ich eine krystallinische Fällung erhalten. Dieses gelang aber leicht mittels Diphenylhydrazin.

Die Regenerirung des Zuckers aus seinem Diphenylhydrazon, von dem ich 44.6 g gewann, bot keine Schwierigkeit, die vortreffliche Methode der Herren Ruff und Ollendorff³⁾ zur Spaltung von Hydrazonen mittels Formaldehyd leistete auch hier Vorzügliches. Der in Freiheit gesetzte Zucker hinterblieb zunächst als schwach gelb gefärbter Syrup und erstarrte nach einigen Tagen im Vacuum über Phosphorpentoxyd zu einem festen Krystallkuchen, der sich durch Verreiben mit etwas Methylalkohol von Spuren anhaftenden Syrups befreien liess. Das schon ausserordentlich reine Rohproduct, von dem ich 18.5 g erhielt, lieferte beim Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Knochenkohle den reinen, intensiv süsse schmeckenden Zucker mit allen typischen Eigenschaften eines Kohlehydrates mit fünf Kohlenstoffatomen, dessen Vorliegen die Analyse bestätigte.

¹⁾ Ich verdanke diesen Harn der Liebenswürdigkeit des Hrn. Privatdocenten Dr. F. Blumenthal. Er stammt übrigens von demselben Patienten, bei dem bereits im Jahre 1895 von E. Salkowski die Pentosurie beobachtet wurde und seitdem in ungeschwächter Stärke sowohl von ihrem Entdecker wie von F. Blumenthal wiederholt constatirt ist. [Fall M in E. Salkowski's zusammenfassender Arbeit »über das Vorkommen von Pentose im Harn«. Ztschr. f. physiol. Chem. 27, 507—539].

²⁾ Diese Berichte 32, 3234.

³⁾ loc. cit.

Zur näheren Charakterisirung wurde die Pentose in einige Derivate übergeführt. Ausser Osazon, *p*-Bromphenylosazon und schön krystallisirendem Amylmercaptal giebt der einmal abgeschiedene Zucker mit grösster Leichtigkeit verschiedene Hydrazone, von denen das Methylphenyl-, Benzylphenyl- und *p*-Bromphenyl-Hydrason dargestellt wurden.

Diese Thatsache, die im Gegensatz zu dem Ergebniss zu stehen scheint, dass nur mit Diphenylhydrazin aus der ursprünglichen Lösung ein krystallisirtes Hydrason zu erhalten war, findet ihre Erklärung in den veränderten Löslichkeitsverhältnissen¹⁾, die für Hydrazinverbindungen von Kohlehydraten in stickstoffreichen Flüssigkeiten gelten. In der That zeigt auch von den dargestellten Hydrazone der Harnpentose das Diphenylhydrason die geringste Löslichkeit im Harn.

Die wichtigste Eigenschaft des neuen Zuckers ist nun seine optische Inactivität, die in gleicher Weise bei allen seinen Derivaten vorhanden ist und auch in gesättigter Boraxlösung bestehen bleibt.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung ergab den Werth 155, während sich für eine Pentose $C_5H_{10}O_5$: 150 berechnet.

Die Inactivität im Verein mit dem Schmp. 166—168° des Osazons gab nun einen Fingerzeig für die Aufklärung der Constitution des Zuckers.

Allgemein entsteht das gleiche Osazon aus 2 Aldosen, deren Atomgruppierung bis auf die Anordnung an dem die Aldehydgruppe tragenden Kohlenstoffatom die gleiche ist, und der zugehörigen isomeren Ketose.

Auf Grund dieser Erfahrung scheidet für die Harnpentose die Möglichkeit der Zugehörigkeit zur Gruppe der Xylose aus, da nach E. Fischer²⁾ das inactive Xylosazon bei 210—215° schmilzt. Dagegen schmilzt das Osazon der *r*-Arabinose nach ihrem Entdecker A. Wohl³⁾ bei 163° (uncorr.) nach E. Fischer⁴⁾ bei 166—167° (corr.), sodass die Harnpentose, deren Osazon bei 166—168° schmilzt, die inactive Form der Arabinose, Ribose oder der noch unbekanntes, zu beiden gehörigen Ketose darstellen kann.

Das Vorliegen der Letzteren ist ausgeschlossen, da nach Fischer's Versuchen Ketosen nicht zur Bildung von Mercaptalen befähigt sind, die Harnpentose aber leicht ein solches giebt.

Der vollkommene Parallelismus nun mit den entsprechenden Derivaten der *l*-Arabinose (siehe den experimentellen Theil), die für

¹⁾ C. Neuberg, Ztschr. f. physiol. Chemie 29, 274—280.

²⁾ Diese Berichte 27, 2487.

³⁾ Diese Berichte 26, 742.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 633; 27, 2491.

Arabinose charakteristische Fähigkeit der leichten Hydrazonbildung, sowie vor allem der Schmelzpunkt der sorgfältig gereinigten Harnpentose selbst — er liegt bei $163-164^{\circ}$ (corr.), während Ruff¹⁾ für *r*-Arabinose $163.5-164.5^{\circ}$ (corr.) angiebt — machten es sehr wahrscheinlich, dass der von E. Salkowski aufgefundene Harnzucker mit 5 Kohlenstoffatomen die inactive, racemische Arabinose darstellt. Diese Vermuthung wurde zur Gewissheit durch den directen Vergleich der neuen Pentose mit der synthetischen *r*-Arabinose, der mir durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. O. Ruff ermöglicht wurde.

Die Harnpentose verdient besonderes Interesse, da sie der erste in der Natur beobachtete, inactive, racemische Zucker ist. Durch ihre Auffindung erscheint auch zum ersten Male die Kluft überbrückt, die bisher das ausgedehnte Reich der natürlich vorkommenden *d*-Hexosen von dem der *l*-Pentosen trennte. Nimmt man die experimentell bewiesenen genetischen Beziehungen zwischen den Zuckern mit 6 und 5 Kohlenstoffatomen auch im Organismus an, so ist ihre Entstehung aus einer gemeinsamen, inactiven Grundform im Sinne der Fischer'schen Anschauung ohne Weiteres verständlich.

Experimenteller Theil.

20 L Pentoseharn wurden im Vacuum bei einer 36° nicht überschreitenden Temperatur auf etwa 1 L eingeeengt, dann in $6\frac{1}{2}$ L heissen 93-procentigen Alkohols eingegossen und etwa 30° warm von den massenhaft ausgeschiedenen Salzen abfiltrirt. Das Filtrat enthielt nur einen Theil der Pentose, eine beträchtliche Menge desselben befand sich noch — wie der starke Ausfall der Orcinreaction zeigte — in den Harnsalzen. Zur Gewinnung des Zuckers wurden diese vollständig an der Luft getrocknet, von anhaftenden harzigen Bestandtheilen durch vielfaches Verreiben und Auskneten mit Aether und Ligroïn befreit und dann in feingepulvertem Zustande mit $2\frac{1}{2}$ L 93-procentigen Alkohols einer erschöpfenden Extraction 24 Stunden in einem grossen Soxhlet-Apparat unterworfen. Bei dieser Operation ist zweifellos ein grosser Theil der Pentose zerstört, doch erschien dieser Weg als der relativ einfachste. Der alkoholische Auszug und das Filtrat der ersten Alkoholfällung wurden dann wiederum im Vacuum bei etwa 36° auf etwa 500 ccm eingedampft und mit 2 L siedenden 96-procentigen Spiritus versetzt. Die von den abermals ausgeschiedenen Substanzen noch warm abfiltrirte, dunkelbraune Flüssigkeit wurde sodann mit etwas Knochenkohle aufgeköcht und auf etwa ein halbes Liter eingeeengt. Das nunmehr gelbe Filtrat stellte eine ver-

¹⁾ Diese Berichte 32, 554.

hältnissmässig concentrirte alkoholische Lösung der Pentose dar und enthielt ausserdem beträchtliche Mengen von Kreatinin und Harnstoff.

Unter Zugrundelegung des arithmetischen Mittels aus dem bekannten Reductionsvermögen von Xylose und *l*-Arabinose ergab die Titration mit Fehling'scher Lösung für obige Flüssigkeit einen Gehalt von rund 20 g Pentose. Die hierauf berechnete Menge von 23 g Diphenylhydrazin wurde zu der alkoholischen Lösung der Pentose gefügt.

Beim Erwärmen auf dem Wasserbade begann nach einigen Minuten die Abscheidung krystallinischer Krusten und nach $\frac{1}{4}$ Stunde war die Flüssigkeit von einem dicken Brei feiner Nadelchen erfüllt; zur Vervollständigung der Fällung wurde noch 12 Stunden in der Kälte belassen. Die nunmehr abgesaugten Krystalle von schwach röthlicher Färbung wurden mit wenig kaltem Alkohol gewaschen, das Filtrat lieferte beim Einengen noch eine minimale Menge desselben Products, während Erwärmung mit neuen Mengen Diphenylhydrazin keine weitere Fällung hervorrief.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Rohproduct, dessen Gesamtgewicht 44.6 g betrug, wurde in Portionen von etwa 5 g aus viel 50-procentigem, wässrigem Pyridin unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt und lieferte etwa 44 g einer aus langgestreckten Nadelchen bestehenden, blendend weissen Krystallmasse. Dieselbe ist nach Trocknung im Vacuum über Schwefelsäure sofort rein und erwies sich durch die Analyse als das

Diphenylhydrazon

der Harnpentose.

Dasselbe ist ausgezeichnet durch seine Unlöslichkeit in kaltem Wasser und Alkohol, in denen es auch in der Hitze schwer löslich ist; etwas wird es von siedendem Benzol, Toluol, Chloroform, Essigester und Aceton, leicht von Eisessig und Pyridin aufgenommen, während es in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Aether unlöslich ist. Das Hydrazon sintert bei 203° und schmilzt bei 206°; in vollkommen reinem Zustand ist es lichtbeständig, während es sich sonst nach einiger Zeit im directen Tageslicht schwach violett färbt. Seine Lösung in Pyridin ist optisch absolut inactiv.

0.1680 g Sbst.: 0.3967 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.1772 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 758 mm).

C₁₇H₂₀O₄N₄. Ber. C 64.56, H 6.33, N 8.87.
Gef. » 64.40, » 6.48, » 8.97.

Zur Gewinnung der freien

Harnpentose

wurde das Diphenylhydrazon nach der Methode von Ruff und Ollendorff der Spaltung mittels Formaldehyd in Portionen von etwa 5 g

unterworfen. Im vorliegenden Fall ist eine Abänderung in der für Benzylphenylhydrazone ausgearbeiteten Vorschrift der genannten Autoren insofern erforderlich, als die Menge des Formaldehyds wegen der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit des Diphenylhydrazons zu verdoppeln ist. Ausserdem empfiehlt es sich, zu der für je 1 g Hydrazone nöthigen Menge von 4 ccm frisch destillirten Formalins noch 2 ccm Wasser zu fügen, da das sehr voluminöse Hydrazone sonst leicht die gesammte Flüssigkeit aufsaugt. Unter diesen Bedingungen geht die Spaltung quantitativ vor sich; nach etwa 10 Minuten ist klare Lösung erfolgt, und alsbald beginnt die Abscheidung von öligem Formaldehyddiphenylhydrazone, die nach $\frac{3}{4}$ Stunden beendet ist. Dasselbe wird durch mehrfaches Ausäthern der erkalteten Flüssigkeit entzogen, und diese selbst in einer Glasschale auf dem Wasserbad unter Ersatz des verdampfenden Wassers bis zur Verjagung des Formaldehyds erwärmt und schliesslich bis zum dünnen, fast farblosen Syrup eingeeengt. Dieser zeigte nach 4-tägigem Stehen im evacuirten Exsiccator über Phosphorperoxyd die ersten Krystalle und erstarrte nach mehrfachem Umrühren innerhalb zweier weiterer Tage zu einem harten Krystallkuchen. Das schon recht reine Rohproduct liess sich von anhaftenden Spuren Syrup durch Verreiben mit Methylalkohol befreien und lieferte durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von wenig Knochenkohle den reinen Zucker.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren und sorgfältigem Trocknen im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid wurde der Schmelzpunkt zu $163-164^{\circ}$ (corr.) gefunden.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunkterniedrigung ergab 155 statt des von der Theorie geforderten Werthes 150. [$p = 3.440$ und $E = 0.42^{\circ}$.]

Die Pentose erwies sich in allen Concentrationen mit und ohne Boraxzusatz als optisch inactiv.

Bei langsamer Abscheidung aus wässriger Lösung bildet der Zucker feine weisse Prismen und Nadeln oder zu harten Drusen vereinigte Krystallaggregate von rein süssem Geschmack. Durch Hefe wird er nicht vergohren. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit Salzsäure erfolgt reichliche Bildung von Furfural, nachweisbar durch Xylidinacetat. Die Tollens'sche Phloroglucin- und Orcin-Reaction¹⁾ tritt mit einer minimalen Menge der Substanz in typischer Weise auf. Von fixen Alkalien wird die Pentose in der Wärme schnell unter Gelbfärbung zersetzt; sie reducirt intensiv die Fehling'sche Mischung, alkalische Quecksilber- und ammoniakalische Silber-Lösung, letztere unter Spiegelbildung. Ammonia-

¹⁾ Tollens, diese Berichte 29, 1204; Tollens und Allen, Ann. d. Chem. 260, 305.

kalischer Bleiessig fällt den Zucker aus wässriger Lösung; der entstehende flockige, weisse Niederschlag wird beim Erwärmen roth, beim Trocknen gelb bis braun.

0.2730 g Sbst: 0.4051 g CO₂, 0.1670 g H₂O.

C₅H₁₀O₅. Ber. C 40.00, H 6.67.

Gef. » 40.05, » 6.79.

Die aus der vollkommenen Uebereinstimmung aller Eigenschaften gefolgerte Identität der Harnpentose mit *r*-Arabinose wurde durch den directen Vergleich des natürlichen mit dem synthetischen Product¹⁾ bewiesen. Das Gemisch beider zeigt den unveränderten Schmelzpunkt, jeder Zucker vermag die Lösung des anderen zur Krystallisation anzuregen.

Trotz der aus der Gefrierpunktserniedrigung geschlossenen Monomolekularität der vorliegenden Verbindung, ist diese als racemisch zu betrachten, da Ruff²⁾ gerade für die inactive Arabinose nachgewiesen hat, dass sie, ebenso wie die *r*-Weinsäure³⁾, in wässriger Lösung in ihre activen Componenten gespalten ist.

Osazon.

Erwärmt man 1 Mol.-Gew. der Harnpentose in 3-procentiger wässriger Lösung mit 3 Mol.-Gew. essigsauerm Phenylhydrazin eine Stunde im siedenden Wasserbad, so erstarrt die Flüssigkeit nach dem Abkühlen zu einer voluminösen, gelben Masse. Das entstandene Pentosazon ist identisch mit dem von E. Salkowski und nach ihm von Anderen direct aus Pentoseharn gewonnenen. Für dieses geben die meisten Autoren den Schmp. 160° an, doch machte schon E. Salkowski⁴⁾ darauf aufmerksam, dass derselbe bisweilen einige Grade höher liegt. Dem ist in der That so, denn das mehrfach aus verdünntem, wässrigem Pyridin umkrystallisirte und sorgfältig getrocknete Osazon schmilzt bei 166—168°. E. Fischer⁵⁾ fand für das inactive Arabinosazon aus Adonit 166—167° (corr.), während A. Wohl⁶⁾ für das Osazon der zuerst von ihm synthetisirten *r*-Arabinose den Schmp. 163° (uncorr.) angiebt. Die optische Untersuchung des Osazons nach der Pyridin-Alkohol-Methode⁷⁾ zeigte seine völlige Inactivität.

¹⁾ Ich erlaube mir, auch an dieser Stelle Hrn. Dr. O. Ruff für die mir überlassene Probe von *r*-Arabinose verbindlichst zu danken.

²⁾ Ruff, diese Berichte 32, 551.

³⁾ Raoult, Journ. für prakt. Chem. 1, 186.

⁴⁾ E. Salkowski, Zeitschr. für physiolog. Chem. 27, 522.

⁵⁾ E. Fischer, diese Berichte 26, 633 und 27, 2491.

⁶⁾ A. Wohl, diese Berichte 26, 724.

⁷⁾ C. Neuberg, diese Berichte 32, 3384.

0.1710 g Sbst.: 0.3893 g CO₂, 0.0951 g H₂O. — 0.1808 g Sbst.: 27.1 ccm N (20°, 757 mm).

C₁₇H₂₀N₄O₃. Ber. N 17.07, H 6.09, C 62.19.

Gef. » 17.09, » 6.17, » 62.09.

Amylmercaptal.

1 g der reinen Harnpentose wurde in 1.5 ccm rauchender Salzsäure gelöst und 2.5 g Amylsulphydrat versetzt. (Das Mercaptan wurde zur völligen Ausnutzung des Zuckers im Ueberschuss angewandt.) Beim Schütteln erfolgte schnell gleichmässige Mischung. Nach einer Stunde war die Flüssigkeit zu einer von spärlichen Krystallen durchsetzten, schwach gelben Gallerte erstarrt, die sich nach Einrühren weniger Tropfen Wasser in eine schneeweisse Krystallmasse verwandelte. Dieselbe wurde zur Reinigung aus Wasser, dem 10 pCt. Alkohol zugesetzt waren, bis zur Geruchlosigkeit umkrystallisirt.

Dieses in sehr glänzenden, verfilzten, weissen Nadeln krystallisirende Amylmercaptal stellt ein sehr charakteristisches Derivat der Harnpentose dar, deren Aldehydnatur eben aus der Bildung eines Mercaptals folgt.

Dasselbe ist unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Wasser, ebenso in warmem Aethyl- und Methyl-Alkohol. Desgleichen löst es sich in der Wärme in Aceton, Chloroform, Essigester, Essigsäure, Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff, wenig in Aether und Ligroin.

Der Neigung grösserer Mengen des Mercaptals, beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser anfangs ölig auszufallen, begegnet man durch Zusatz von 10 pCt. Alkohol.

Auch in verdünnter Natronlauge löst sich das Amylmercaptal, entsprechend den schwach sauren Eigenschaften, welche nach E. Fischer ¹⁾ die Mercaptale besitzen.

Die reine Verbindung schmilzt zwischen 125° und 130°; diese Unschärfe des Schmelzpunktes ist allen Amylmercaptalen eigen und rührt nach E. Fischer von der Unreinheit des käuflichen Amylsulphydrats, das ein Gemisch verschiedener Isomerer ist, her. Die Verbindung ist optisch-inactiv. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt destillirt ein gelbliches Oel, das intensiv nach gebratenen Zwiebeln riecht.

0.1404 g Sbst.: 0.2728 g CO₂, 0.1211 g H₂O. — 0.3011 g Sbst.: 0.4194 g BaSO₄.

C₈H₁₀O₄(S.C₅H₁₁)₂. Ber. C 52.94, H 9.41, S 19.00.

Gef. » 52.99, » 9.58, » 19.10.

Zur Darstellung der im Folgenden beschriebenen Derivate der Harnpentose diente das krystallinische Rohproduct, wie es nach der Spaltung des Diphenylhydrazons mittels Formaldehyd resultirt.

¹⁾ Diese Berichte 27, 674.

p-Bromphenylhydrazon.

Eine Lösung von 1 g der Harnpentose in möglichst wenig Wasser wurde mit einer alkoholischen Lösung von 1.3 g *p*-Bromphenylhydrazin auf dem Wasserbad eingedampft und noch 12 Stunden in der Kälte belassen. Der entstandene harte Krystallkuchen wurde zerkleinert und aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, worauf sich feine weisse Nadeln des *p*-Bromphenylhydrazons ausschieden.

Dasselbe löst sich in etwa 60 Theilen siedenden Wassers, noch schwerer in heissem Alkohol, Chloroform und Aceton, kaum in Essigester, Benzol, Aether, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, aber leicht in Pyridin. Es schmilzt bei 160°, wo auch nach Fischer¹⁾ und Wohl²⁾ die activen Componenten schmelzen.

0.1740 g Sbst.: 13.3 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{11}H_{15}BrN_2O_4$. Ber. N 8.78. Gef. N 8.80.

Das

p-Bromphenylosazon

entsteht ebenso wie das Phenylosazon; man erhält es auch ohne Schwierigkeit direct aus Pentoseharn. Ein Theil der Verbindung fällt schon in der Wärme als hellgelbes Krystallpulver nieder, die Hauptmenge scheidet sich nach dem Erkalten in Flocken aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, schmilzt das *p*-Bromphenylosazon der *r*-Arabinose bei 200—202°, während Neuberg³⁾ für das *l*-Arabinose-*p*-bromphenylosazon den Schmelzpunkt 196—200° fand. Die Löslichkeitsverhältnisse beider Formen sind die gleichen. Das Osazon aus Harn zeigt im Pyridin-Alkohol-Gemisch keine Drehung.

0.1430 g Sbst.: 14.5 ccm N (17°, 766 mm).

$C_{17}H_{18}O_3Br_2N_4$. Ber. N 11.52. Gef. N 11.77.

Benzylphenylhydrazon.

Erwärmt man eine Lösung von 1 g der Harnpentose in wenig Wasser mit 1.4 g Benzylphenylhydrazin in 50 ccm absolutem Alkohol etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade, so erstarrt die Flüssigkeit beim Abkühlen zu einem Brei schwach gelb gefärbter Nadeln, die zur Reinigung am besten aus einem Gemisch gleicher Theile Pyridin und Alkohol umkrystallisirt werden.

Das Hydrazon löst sich in heissem Alkohol, Wasser, Chloroform, Essigester, etwas schwerer in Benzol und Aceton, kaum in Aether und Ligroin, am leichtesten in Pyridin. Sein Schmelzpunkt liegt bei 185°, während das entsprechende Hydrazon der *l*-Arabinose nach Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein⁴⁾ bei 170°, das

¹⁾ Diese Berichte 24, 4221; 27, 2490.

²⁾ Diese Berichte 26, 742.

³⁾ Diese Berichte 32, 3387.

⁴⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 227.

der *d*-Arabinose nach Ruff¹⁾ bei 174° schmilzt. Seine Lösung in Pyridin ist absolut inactiv.

0.1541 g Subst.: 11.2 ccm N (14°, 756 mm).

$C_{13}H_{21}O_4N_2$. Ber. N 8.48. Gef. N 8.51.

Das

Methylphenylhydrazon

der Harnpentose entsteht aus 1 g Zucker und 0.85 g Methylphenylhydrazin in gleicher Weise wie das Benzylphenylhydrazon; es wird zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt.

Es bildet glänzende Nadeln oder sechseckige Plättchen. Dieselben lösen sich leicht in Wasser, Pyridin und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich in Essigester und Essigsäure, etwas in Chloroform und Aceton, kaum in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin. Seine Lösungen sind optisch inactiv. Der Schmelzpunkt liegt bei 173°, der des *l*-Arabinosemethylphenylhydrazons nach L. de Bruyn und A. van Ekenstein²⁾ bei 161°.

0.1303 g Subst.: 12.5 ccm N (16°, 750 mm).

Ber. N 11.02. Gef. N 11.05.

Zum Vergleich mit den erwähnten Verbindungen der *r*-Arabinose aus Harn wurden die der *l*-Arabinose dargestellt, soweit sie noch nicht bekannt waren.

l-Arabinoseamylmercaptal

findet sich ohne nähere Beschreibung bei E. Fischer³⁾ erwähnt. Zum Unterschied vom Amylmercaptal der *r*-Arabinose scheidet es sich schon ohne Wasserzusatz aus der salzsauren Lösung der Componenten aus; es gleicht jenem im Verhalten und in den Löslichkeitsverhältnissen. Es schmilzt bei 132–134°. Im Decimeterrohr bei Natriumlicht in einem Laurent'schen Halbschattenapparat zeigen 0.20 g des Mercaptals, gelöst in 10 ccm heissen, absoluten Alkohols, eine Drehung von + 0° 55'.

0.1503 g Subst.: 0.2926 g CO₂, 0.1270 g H₂O.

$C_{15}H_{32}O_4S_2$. Ber. C 52.94, H 9.41.

Gef. » 53.09, » 9.39.

l-Arabinosediphenylhydrazon

entsteht in quantitativer Ausbeute beim Erwärmen von 1.5 g gewöhnlicher Arabinose in concentrirter wässriger Lösung mit einer absolut alkoholischen Lösung von 1.85 g Diphenylhydrazin während einer Viertelstunde auf dem Wasserbad; es bildet sich auch bei 24-stündigem

¹⁾ Diese Berichte 32, 3235.

²⁾ loc cit.

³⁾ Diese Berichte 27, 679.

Stehen in der Kälte. Es krystallisirt in etwas kleineren Formen als das zuvor beschriebene racemische Hydrazon, mit dessen Hülfe die Isolirung der Harnpentose gelang. Die Löslichkeitsverhältnisse beider Hydrazone sind, wie es scheint, die gleichen.

0.20 g des *l*-Arabinosediphenylhydrazons drehen in einem warmen Gemisch von 4 ccm Pyridin und 6 ccm absolutem Alkohol im Decimeterrohr $+ 0^{\circ} 42'$.

Der Schmelzpunkt 218° des activen Hydrazons liegt etwas höher als der des racemischen.

0.1511 g Subst.: 12 ccm N (18° , 750 mm).

$C_{17}H_{20}O_4N_2$. Ber. N 8.87. Gef. N 9.07.

Die Frage, ob die aus den Nucleoproteiden der verschiedenen thierischen Organe abspaltbaren Pentosen in Beziehung zu der aus Harn, wie beschrieben, isolirten γ -Arabinose stehen, ist theoretisch von grossem Interesse. Die Charakterisirung der betreffenden Zucker und ebenso die des aus Albumin abspaltbaren Kohlehydrats soll auf gleichem oder ähnlichem Wege versucht werden.

Berichtigung.

Jahrgg. 33, Heft 9, S. 1523, Z. 2 v. u. lies: 95 pCt. statt 75 pCt.
