

bleibt, können diese — welche Constitution auch ihre Pentose haben mag — nicht für die Erklärung der Pentosurie herangezogen werden. Es bleibt demnach für dieses pathologische Vorkommen von racemischer Arabinose nur die Annahme einer synthetischen Bildung im Organismus¹⁾, eine Anschauung, mit der das Verhalten der racemischen Arabinose im Thier- und Menschen-Körper im besten Einklange steht.

237. Carl Neuberg: Ueber *l*-Xylonsäure.

[Aus dem chem. Laboratorium des Patholog. Instituts der Universität Berlin.]
(Eingegangen am 12. April 1902.)

Die Isolirung der *l*-Xylonsäure und damit der Nachweis²⁾ von Xylose kann gewöhnlich als Bromcadmiumdoppelsalz: $\text{Br.Cd.COO.}(\text{CH.OH})_3.\text{CH}_2.\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ erfolgen. Die Gegenwart von Spaltungsproducten der Proteinstoffe kann aber — wie in der voraufgehenden Mittheilung gezeigt ist — die Abscheidung dieser charakteristischen Verbindung hindern, sei es, dass die Peptone oder Aminosäuren das schwer lösliche Doppelsalz in die an sich leicht löslichen Componenten zerlegen, sei es, dass sie nur, wie so häufig, veränderte Löslichkeitsverhältnisse schaffen.

Bei Anwesenheit von Eiweisskörpern führt die Verwandlung der Xylonsäure in Verbindungen zum Ziel, die sich den Reactionsproducten durch organische Solventien entziehen lassen. Dazu geeignet sind die Alkaloïdsalze der Xylonsäure, nicht aber ihr Hydrasid.

l-Xylonsaures Brucin.

Reine Xylonsäure, die aus dem Bromcadmium-Doppelsalz durch Entfernung des Cadmiums durch Schwefelwasserstoff, des Bromwasserstoffs durch Silberoxyd dargestellt ist, wurde in wässriger Lösung mit Brucin bis zur alkalischen Reaction erwärmt, dann durch Ausschütteln mit Essigester oder Chloroform von dem gelösten, freien Alkaloïd befreit. Beim Einengen scheidet sich das Salz sofort krystallinisch ab.

Aus Alkohol, von dem es in der Siedehitze etwa 27 Theile zur Lösung verlangt, scheidet es sich in prächtigen, zu grossen Drusen vereinigten Nadeln oder rhombischen Tafeln mit einspringenden Ecken ab, die bei 172—174° schmelzen. Die Substanz löst sich wenig in kaltem Wasser und Alkohol, in beiden, besonders in Wasser, leichter

¹⁾ C. Neuberg, Ztschr. f. klin. Medicin. 42, 5 und 6 [1901] und Neuberg und Wohlgemuth, Zeitschr. für physiolog. Chem. 35, 41 [1902].

²⁾ G. Bertrand, Bull. Soc. chim. Paris [3] 5, 556 [1891].

in der Wärme; auch von heissem Aceton wird sie etwas aufgenommen, während sie in den übrigen organischen Solventien nicht oder nur in Spuren löslich ist. In unreinem Zustande ist sie, namentlich in Alkohol, erheblich leichter löslich.

0.1450 g Sbst.: 0.3168 g CO₂, 0.0861 g H₂O. — 0.1903 g Sbst.: 8.1 ccm N (16°, 766 mm).

C₅H₁₀O₆.C₂₃H₂₆O₄N₂. Ber. C 60.00, H 6.43, N 5.00.

Gef. » 59.98, » 6.60, » 5.01.

In wässriger Lösung ist $[\alpha]_D^{15} = -37.65^{\circ}$ (l = 1; c = 2.08; $\alpha = -0^{\circ}47'$).

l-Xylonsaures Cinchonin

wird wie das Brucinsalz dargestellt; es hinterbleibt zunächst als Syrup, der nach einigem Stehen von selbst, fast augenblicklich beim Reiben erstarrt. Es bildet bei langsamer Abscheidung aus wässriger Lösung warzenförmige Knollen, die sich aus langgestreckten Täfelchen zusammensetzen; aus Alkohol krystallisirt es in feinen Nadeln.

Die Substanz ist in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem Brucinsalz sehr ähnlich; sie schmilzt bei 180° unter Zersetzung.

In wässriger Lösung ist: $[\alpha]_D^{17} = 125.0^{\circ}$ (l = 1; c = 2.0; $\alpha = +2^{\circ}30'$).

0.2042 g Sbst.: 11.0 ccm N (15°, 747 mm).

C₅H₁₀O₆.C₁₉H₂₂N₂O. Ber. N 6.09. Gef. N 6.20.

l-Xylonsaures Morphin

bleibt bei üblicher Darstellung als nicht ohne weiteres krystallisirender Syrup zurück; löst man denselben in der 20-fachen Menge absoluten Alkohols, filtrirt vom Ungelösten, entfärbt mit Knochenkohle und lässt an der Luft verdunsten, so scheidet sich das Salz langsam in farblosen, schlecht ausgebildeten Nadelchen vom Schmp. 153° ab.

Das Morphinsalz ist in allen Solventien erheblich leichter löslich als die beiden anderen Alkaloidsalze.

0.1848 g Sbst.: 4.9 ccm N (15°, 742 mm).

C₅H₁₀O₆.C₁₇H₁₉NO₃. Ber. N 3.10. Gef. N 3.05.

l-Xylonsäure-phenylhydrazid.

Diese Verbindung, die weder Bertrand¹⁾ noch Clowes²⁾ erhielten, entsteht, wenn man reine Xylonsäure in wässriger Lösung mit der äquivalenten Menge reinsten Phenylhydrazins im Vacuum zum Syrup verdampft. Derselbe wird, nachdem er an der Luft getrocknet ist, zunächst mit Ligroin zur Entfernung von überschüssigem Phenylhydrazin und dessen Zersetzungsproducten extrahirt, dann nach Zusatz von einigen Tropfen absoluten Alkohols mehrfach mit Essigester ausgekocht. Die Essigester-Auszüge werden

¹⁾ Bull. Soc. chim. Paris [3] 15, 593 [1896].

²⁾ Dissertation Göttingen 1899.

mit etwas frisch geglühter Knochenkohle entfärbt, eingeengt und von einer geringen, syrupösen Ausscheidung abgegossen. Ist die Lösung hellgelb und frei von Zersetzungsproducten, so krystallisirt nach einiger Zeit das Hydrazid in farblosen Nadeln. Dunkle unreine Lösungen hinterlassen das Hydrazid beim Verdunsten als einen zähen Syrup, der erst nach langem Verweilen im Vacuum Neigung zur Krystallisation zeigt.

Das Hydrazid, das bei ca. 129° unter Zersetzung schmilzt, ist in allen Solventien, ausser Ligroin und aromatischen Kohlenwasserstoffen, leicht löslich.

0.1243 g Sbst. (im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet):
12.1 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{11}H_{16}O_5N_2$. Ber. N 10.94. Gef. N 11.00.

Noch empfindlicher ist das *p*-Bromphenylhydrazid der Xylonsäure, das schwerer zur Krystallisation zu bringen ist.

Erwähnt sei noch, dass Xylonsäure zum Unterschied von Lyxonsäure durch zweibasiches Bleiacetat auch beim Erwärmen nicht gefällt wird, wohl aber durch ammoniakalischen Bleiessig in der Kälte als voluminöser, flockiger Niederschlag.

238. Ferdinand Henrich und Otto Rhodius: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonomethyläther.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingeg. am 3. April 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Bei Versuchen mit dem α -Nitrosoresorcinmonoäthyläther, den Kietaibl¹⁾ zuerst dargestellt hat, fand der Eine von uns²⁾, dass dieser Aether in zwei ähnlichen Modificationen existirt wie das Mononitrosoorcin³⁾. Gleichzeitig hatte sich ergeben, dass das Reductionsproduct des Kietaibl'schen α -Nitrosoresorcinäthyläthers durch Oxydation mit Luft in alkalischer Lösung einen rothen Körper giebt, der demjenigen sehr ähnlich ist, welcher durch die analoge Oxydation des Amidoorcin-monomethyläthers entsteht. Mit der Untersuchung dieser Verbindungen ist Hr. Schierenberg im hiesigen Laboratorium beschäftigt. Um zu sehen, ob man durch Nitrosirung des Resorcinmonomethyläthers zu ähnlichen Verbindungen gelangen kann, haben wir diese Reaction studirt.

¹⁾ Wiener Monatshefte 19, 536 [1898].

²⁾ Diese Berichte 32, 3423 [1899].

³⁾ Henrich, diese Berichte 29, 989 [1896], und Monatsh. 18, 142 [1897].