

Man sieht aus den obigen Zahlen, dass die Uebereinstimmung der Eigenschaften von Fucose und Rhodeose, sowie von Fuconsäure und Rhodeonsäure sehr gross ist. Die optischen Eigenschaften stimmen (mit entgegengesetztem Vorzeichen) fast genau überein, die Schmelzpunkte der Lactone und die Eigenschaften der Salze der Säuren sind fast genau dieselben; dasselbe ist der Fall bei den Schmelzpunkten der Methyl-phenyl-, Benzyl-phenyl- und Diphenyl-Hydrzone der Zucker, und die einzige nennenswerthe Differenz findet sich bei den Schmelzpunkten der Phenyl-Osazone, denn der Schmelzpunkt des Fucosazons ist von Günther und Tollens als 158—159°, derjenige des Rhodeosazons von Votoček als 170—172° angegeben.

Nun haben wir jedoch, wie oben angegeben ist, beim Versuch, das Fucosazon neu darzustellen, zwar ein bei 155—156°, also wie das von Bieler, Günther und Tollens schmelzende Fucosazon, geschmolzenes Rohproduct erhalten; beim Umkrystallisiren und Reinigen desselben erhielten wir jedoch eine bei 170—172° schmelzende Substanz, welche den Schmp. 172° des Rhodeosazons zeigt, aber sich nicht als Fucosazon, sondern als Fucose-Hydrason erwiesen hat.

Wegen dieser Unklarheit ist auf diese einzige Differenz in den Eigenschaften von Fucose und Rhodeose kein Gewicht zu legen.

Wir bestätigen demzufolge die von Votoček vor etwa 2 Jahren geäußerte Ansicht, dass die Rhodeose die optische Antipode der Fucose ist; die beiden Zucker hängen zusammen wie *l*- und *d*-Glucose oder wie *l*- und *d*-Arabinose; sie sind folglich die optischen Antipoden oder die »Antiloga« derselben Methyl-Pentose, $C_6H_{12}O_5$.

48. A. Müther und B. Tollens: Ueber einige Hydrzone und ihre Schmelzpunkte¹⁾.

(Eingegangen am 4. Januar 1904.)

a) Xylose-Methyl-phenyl-hydrason, $C_5H_{10}O_4:N_2(CH_3).(C_6H_5)$.

3 g Xylose aus Traganth, 3 g Methyl-phenyl-hydrazin, 20 ccm Wasser und so viel 96-procentiger Alkohol, wie zur Erlangung einer gleichförmigen Mischung erforderlich war, wurden 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und dann bei Seite gestellt.

¹⁾ Aus der Dissertation von Dr. A. Müther.

Am folgenden Tage wurde das ausgeschiedene, gelbliche Hydrazon abgesogen; es schmolz bei 97—107° und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser mit wenig Alkohol und etwas Blutkohle bei 108—110°.

$C_{12}H_{18}N_2O_4$. Ber. C 56.63, H 7.15, N 11.04.
Gef. » 56.69, 56.55, » 7.05, 7.13, » 11.19, 10.92.

Dies Hydrazon ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol sowie in Pyridin löslich, und löst sich fast nicht in Aether.

In Pyridin gelöst, zeigt es keine Drehung.

b) *l*-Arabinose-Methyl-phenyl-hydrazon,
 $C_5H_{10}O_4:N_2(CH_3).(C_6H_5)$.

Dies von van Ekenstein und Lobry de Bruyn¹⁾ schon hergestellte Hydrazon schied sich aus einer Mischung von 5 g Arabinose, 30 ccm Wasser, 4 g Methyl-phenyl-hydrazin und etwas Alkohol in erst bei 159—161° und nach dem Umkrystallisiren bei 164° schmelzenden Nadelchen ab (van Ekenstein und Lobry de Bruyn geben 161° an).

$C_{12}H_{18}N_2O_4$. Ber. N 11.04. Gef. N 11.22.

c) *l*-Arabinose-Diphenylhydrazon, $C_5H_{10}O_4:N_2(C_6H_5)_2$.

Dies von Neuberg²⁾ beschriebene und zur Bestimmung von Arabinose benutzte Diphenylhydrazon wurde wie die obigen Methyl-phenyl-Derivate durch Zusammenbringen der Bestandtheile bereitet und nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in weissen Nadelchen vom Schmp. 204—205° erhalten, während Neuberg²⁾ zwar für das Hydrazon der inactiven *r*-Arabinose 203—206°, aber für dasjenige der *l*-Arabinose 216—218° angiebt³⁾.

In Pyridin zu 20 ccm gelöst, gaben 0.2092 g im 200 mm-Rohr des Quarzkeilapparates 0.9 Skalentheile Rechtsdrehung, also $[\alpha]_D = +14.9^\circ$.

Die Abscheidung der Arabinose aus diesem Hydrazon gelingt am besten mit einem Gemenge von Pyridin, Alkohol und Wasser.

¹⁾ Rec. d. tr. ch. d. P.-B. 15, 225.

²⁾ Diese Berichte 33, 2254 [1900]; Zeitschr. für physiol. Chem. 35, 60.

³⁾ Wegen der Verschiedenheit zwischen der Angabe von Neuberg und dem von uns gefundenen Schmelzpunkt des *l*-Arabinose-Diphenylhydrazons habe ich Hr. stud. Ulander ersucht, das genannte Hydrazon wieder herzustellen. Es wurde mit Leichtigkeit unter Anwendung von Kahlbaum'schem Diphenylhydrazin erhalten, und es zeigten verschiedene Fractionen Schmelzpunkte, welche zwischen 203° und 205° lagen.

Denselben Schmelzpunkt hat ebenfalls Hr. cand. chem. Ellitt an einem von ihm dargestellten Präparate gefunden. Tollens.

Hr. Dr. Mütter hat seiner Dissertation grosse Tabellen beigegeben, welche eine von ihm mit Sorgfalt bewirkte Zusammenstellung der in der Literatur angeführten Schmelzpunkte der Hydrazone, Osazone und Hydrazide, welche beim Arbeiten mit Kohlenhydraten und Kohlenhydratsäuren in Betracht kommen, nebst den betreffenden Citaten enthalten. Eine solche Zusammenstellung möchte nützlich sein, da es jetzt nur schwer möglich ist, durch die Schmelzpunkte der zahlreichen Derivate der Glykosen, Säuren etc. mit einfachen und substituirten Phenylhydrazinen rasch einen Weg zu finden.

Die Tabellen werden von der E. A. Huth'schen Buchdruckerei in den Buchhandel gebracht.

d) Ueber den Bloc Maquenne.

Vor einiger Zeit ist von Maquenne¹⁾ als Apparat zur genauen Schmelzpunktsbestimmung ein Metallblock empfohlen worden, welcher die zu untersuchenden Stoffe in kleinen Vertiefungen der Oberfläche und das Thermometer der ganzen Länge nach bis zu dem betreffenden Punkte der Scala in einem in den Block gebohrten Loche enthält.

Wenn der Block erhitzt wird, soll sich die Wärme gleichmässig in dem Metall verbreiten und sich (wie der Substanz) auch dem Thermometer und seiner ganzen Quecksilbersäule gleichmässig mittheilen. Hierdurch soll bewirkt werden, dass die bei den, wie es gewöhnlich geschieht, ausgeführten Schmelzpunktsbestimmungen wünschenswerthe Correctur wegfällt. Diese Correctur bezieht sich bekanntlich darauf, dass der ausserhalb des Heizbades befindliche Theil des Quecksilberfadens weniger erhitzt wird als der eingetauchte Theil des Thermometers, und sie muss fortfallen, wenn der ganze Quecksilberfaden sich innerhalb des nach Angabe von Maquenne gleichmässige Temperatur zeigenden Blocks befindet.

Einige der von Maquenne sowie von Bertrand bestimmten Schmelzpunkte von Osazonen differiren nun erheblich von den wie gewöhnlich im Fläschchen mit concentrirter Schwefelsäure mit oder ohne Correction gefundenen; so soll das Glykosazon, welches, auf die gewöhnliche Weise geprüft, bei 204—205° schmilzt, nach Bertrand²⁾ im Bloc Maquenne bei 230—232° schmelzen, und das nach E. Fischer bei 164° schmelzende Sorbosazon bei 159°³⁾.

Um den Apparat und diese auffälligen Differenzen näher kennen zu lernen, haben wir ihn durch die Firma Gerhardt in Bonn von

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 48, 771.

²⁾ Maquenne, *Les Sucres et leurs principaux dérivés*, Paris 1900, S. 543.

³⁾ Ebendas. S. 588.

Paris bezogen, und Dr. Mütter hat nach einander mit diesem Apparat und mit dem gewöhnlichen Fläschchen mit Schwefelsäure und eingesenktem Capillarröhrchen mit Substanz eine Reihe von Schmelzpunktsbestimmungen ausgeführt.

Als Schwefelsäurefläschchen wurde ein Kölbchen von 2—2½ cm Durchmesser mit 20 cm langem Halse benutzt, und die direct in die Schwefelsäure gestellten Schmelzröhrchen stellen wir uns durch Ausziehen aus einem Probirglase her; sie sind also sehr dünnwandig. Das angewandte Thermometer war ein Zincke'sches, dessen Scala bei 70° beginnt und sich bis zum Grade ca 170° im Halse des Kölbchens befindet.

Das Erhitzen wurde erst schnell¹⁾ bis ca. 10° unterhalb des Schmelzpunktes und dann langsam und sehr vorsichtig ausgeführt, sodass das Steigen des Thermometers möglichst beim Eintreten des Schmelzens aufhörte.

Mit dem Bloc Maquenne soll man ähnlich verfahren und das Thermometer so weit in den Block einführen, dass man beim Eintreten des Schmelzens den Quecksilberfaden eben sehen kann.

Verwandt wurden Präparate, wie sie im Laboratorium gerade zur Hand waren. Folgende Resultate wurden erhalten:

	Fläschchen- Verfahren ohne Correction Schmp.	Bloc Maquenne Schmp.
Glykosazon (aus Fructose) . . .	203.5°, 204—205°, 203.5°, 203—204°, 203.5°	202—203°, 200—201°, 204—205°, 205—206°, 205°
Arabinose - Methyl - phenyl - hy- drazon	164°	158—160°, 159—160°, 159—160°, 162°
Fucose - Methyl - phenyl - hydra- zon	177°	174—175°, 172—173°, 170—171°
Arabinose-Diphenylhydrazon . .	203—204°	198°, 199—200°
Fucose-Benzyl phenyl-hydrazon	172—173°	173—174°, 165—167°
Mannose-phenylhydrazon . . .	188—189°	187°, 191—192°
Mannit	165—166°	165—166°
Benzoësäure	121—122°	118°
Bernsteinsäure	184—186°	183°, 186°
Malonsäure	133—134°	132°, 133°
Naphtalin	82—83°	76°, 77°, 76°

¹⁾ Ann. d. Chem. 255, 217: diese Berichte 23, 374. Ann. [1890].

Folglich sind im allgemeinen keine grosse Differenzen, wohl aber kleinere beobachtet worden, und es hat sich gezeigt, dass das Arbeiten mit dem Bloc Maquenne viel weniger angenehm und förderlich ist, als das Arbeiten mit dem Fläschchen. Trotz der sehr praktischen Heizvorrichtung des Blocks dauert das Warmwerden desselben viel länger als dasjenige des Fläschchens, das Wiedererkalten ebenfalls, und die Regelung der Temperatur des Blocks ist weniger leicht zu bewirken als diejenige des Fläschchens. Ferner ist der Block bei leicht sublimirenden Stoffen nur schwer zu benutzen, weil die Letzteren aus den flachen Gruben des Apparates zum grossen Theil schon vor dem Schmelzen fortsublimiren und sich an das bedeckende Glasplättchen setzen.

Der Bloc Maquenne bietet also gegenüber dem Schwefelsäure-Fläschchen keine Vortheile.

49. W. Goodwin und B. Tollens:

Ueber die Zusammensetzung des Furfurolphloroglucids.

(Eingegangen am 4. Januar 1904.)

Auf S. 262 des Jahrganges 36 dieser Berichte ist von Tollens angegeben, dass er das mit Phloroglucin aus Furfurolösungen und aus den Furfurol haltenden Salzsäure-Destillaten von Pentosen und Pentosanen gefällte Phloroglucid nie analysirt hat, indem die ganze Methode der Pentosan-Bestimmung eine empirisch ermittelte und conventionelle ist, bei welcher es nur auf die Ermittlung des Gewichtes des unter genau einzuhaltenden Bedingungen erzielten Phloroglucides ankommt.

Wie früher Counciler¹⁾, sowie Welbel und Zeisel²⁾ haben kürzlich Jäger und Unger³⁾ die von ihnen erhaltenen Phloroglucide analysirt und für das Product aus Furfurol 64.28 pCt. C und 3.98 pCt. H, sowie für andere Phloroglucide weniger Kohlenstoff gefunden, also Gehalte, welche nicht für die von Kröber⁴⁾ aus den angewandten Furfurolmengen und den daraus erhaltenen Phloroglucidgewichten gefolgerte Formel $C_{11}H_6O_3$, sondern für die H_2O mehr enthaltende Formel $C_{11}H_8O_4$ sprechen.

Hr. Goodwin hat, um der Sache näher zu treten, jetzt genau auf die Weise, wie es bei der Furfurolbestimmung geschieht, aus

¹⁾ Chemiker-Ztg. 17, 1743. ²⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1905, 283.

³⁾ Diese Berichte 35, 4443 [1902].

⁴⁾ Journ. für Landwirthsch. 1900, 377.