

79. B. Tollens und A. D. Maurenbrecher: Ueber die Diphenylhydrazone der *l*-Arabinose und der Xylose.

(Eingegangen am 17. Januar 1905.)

I.

Im 17. Hefte des vorigen Jahrganges dieser Berichte wendet C. Neuberg sich auf S. 4618 gegen die Mittheilung von Müther und Tollens¹⁾ dass das Diphenylhydrazon der *l*-Arabinose bei 204—205° schmilzt und folglich nicht den von Neuberg für das obige Hydrazon angegebenen Schmelzpunkt 216—218° zeigt, und er scheint die Differenz darin zu suchen, dass Müther und Tollens Diphenylhydrazin von Kahlbaum ohne weitere Reinigung angewandt haben.

Infolge dieses Angriffs haben wir aus Kahlbaum'schen Diphenylhydrazin-Chlorhydrat durch Schütteln mit Natronlauge und Aether, Abdestilliren der mit Natriumsulfat entwässerten Aetherschicht und Destilliren des Rückstandes im Vacuum unter 8—10 mm Druck bei ca. 198—199° die freie Base hergestellt.

Das Destillat krystallisirte bald; beim Absaugen und Nachwaschen mit etwas Ligroin ging ein ziemlich geringer Theil durch das Filter, und es blieb eine fast weisse Masse von 34—35°, also dem Schmp. (34.5°), welchen Stahel²⁾ für das reine Diphenylhydrazin angibt, zurück. Dies Product haben wir bei gelinder Wärme in Ligroin gelöst und hieraus Krystalle von demselben Schmelzpunkt erhalten.

Mit diesem ganz reinen Diphenylhydrazin haben wir nun das Hydrazon der *l*-Arabinose dargestellt, indem wir 1 g vollkommen reine *l*-Arabinose, 1.3 g des Hydrazons, 40 g Alkohol von 95° Tr. und 40 g Wasser eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler erhitzten.

Während des Erkalteus begann das Hydrazon sich abzuscheiden, und am folgenden Tage zeigte es nach dem Absaugen, dem Auswaschen mit verdünntem Alkohol und Aether und dem Trocknen den Schmp. 204—205°.

Hierauf haben wir dies schöne weisse Hydrazon umkrystallisirt, indem wir 1.7 g desselben mit allmählich gesteigerten Mengen Alkohol und Wasser kochend in Lösung brachten, wozu ca. 175 ccm Alkohol von 95° Tr. und 100 ccm Wasser erforderlich waren.

Das auskrystallisirte, am folgenden Tage abgesogene, mit verdünntem Alkohol und mit Aether gewaschene Hydrazon schmolz

¹⁾ Diese Berichte 37, 311 [1904]. ²⁾ Ann. d. Chem. 258, 242.

wieder bei 204—205°, und zwar an einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Thermometer von Dr. Siebert und Kühn. Bei 203° war die Substanz noch unverändert.

Hiernach halten wir die Angabe, dass das *l*-Arabinose-Diphenylhydrazon bei 204—205° seinen Schmelzpunkt hat, mit Entschiedenheit aufrecht.

II.

Wir haben das von Neuberg empfohlene Diphenylhydrazin mehrfach zum Nachweise der Arabinose benutzt, und dies bei einer Arbeit, welche uns jetzt beschäftigt.

Es ist dies die Untersuchung von Cacaobohnen, welche dem einen von uns (M.), direkt von Java geschickt worden sind, auf die daraus durch Hydrolyse darstellbaren Zuckerarten.

Die von uns von den dünnen Schalen getrennten und sorgfältig mit Aether von Fett befreiten Cacaobohnen sowohl als auch die Schalen haben bei der Hydrolyse Syrupe gegeben, aus welchen, ausser etwas Theobromin, direct keine Krystalle zu erzielen waren, mit Diphenylhydrazin haben wir jedoch nicht unbeträchtliche Mengen des bei 204—205° schmelzenden Arabinose-Diphenylhydrazons erhalten.

Näheres werden wir s. Z. mittheilen.

III. (von B. Tollens).

Neuberg führt an, dass er das von Mütter und Tollens¹⁾ beschriebene Xylose-Diphenylhydrazon schon früher beschrieben hat, und zwar in der Zeitschrift des Vereins für Zuckerindustrie des deutschen Reichs, 1902, 247. Diese Mittheilung habe ich s. Z. übersehen; ich führe an, dass Mütter und ich annähernd dieselben Eigenschaften für das Hydrazon wie Neuberg, jedoch einen um einige Grade höheren Schmelzpunkt, gefunden haben, nämlich 100--108° für das Rohproduct und 107—108° für das reine Hydrazon, während Neuberg 103—104° angiebt.

Ich bemerke hierzu, dass wir die Schmelzpunkte der Hydrazone und Osazone stets auf die von Mütter und Tollens²⁾ beschriebene Weise bestimmen.

¹⁾ Diese Berichte 37, 311 [1904].

²⁾ Diese Berichte 37, 314 [1904].