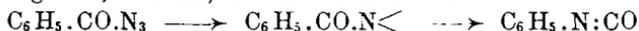


benzazid das *m*-Nitrophenyl-cyanat vom Schmp. 49° erhalten, u. a., während beim *o*-Oxybenzazid statt des erwarteten Cyanats das

isomere innere Urethan, $C_6H_4 \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{array}$, vom Schmp. 136°, und ähn-

liche Körper in der *m*- und *p*-Oxyreihe, aber offenbar von viel höherem Molekulargewicht, auftraten.

In der Auffassung der Reaktion stimme ich ganz mit Schroeter und Stieglitz¹⁾ überein, daß sie nach dem Schema:



verläuft. Auch wir haben niemals nennenswerte Mengen von Nebenprodukten bei der Reaktion gefunden, wie sie nach der Auffassung der Reaktion von Wieland²⁾ wohl zu erwarten wären.

Auf aliphatische Azide habe ich die Reaktion bisher noch nicht übertragen, stehe aber im Hinblick auf die Veröffentlichungen des Kollegen Schroeter davon ab.

Rostock, im August 1909.

458. Bruno Rewald: Über die Pentose aus Pankreas.

[Aus dem Chemischen Laboratorium des Pathologischen Instituts Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1909.)

Kocht man nach den Angaben von E. Salkowsk fein zerkleinerte Pankreasdrüsen mit Wasser aus, so erhält man eine von koagulablen Eiweißkörpern freie Flüssigkeit, in der fast die ganze, in dem Organ vorhandene Pentose in gebundener Form — überwiegend wohl als Nucleoproteid — zugegen ist. Durch Eindampfen und Behandlung mit Alkohol kann man daraus die Hauptmenge des Leucins und der Extraktivstoffe entfernen, und gewinnt durch nachfolgende Säurehydrolyse der Alkoholfällung eine Lösung der freien Pentose. Diese hat Salkowski³⁾ bereits als Phenylsazon in reichlichen Mengen isoliert. Nach den Angaben von Neuberg⁴⁾ ist die Pentose *l*-Xylose, während Levene sie jüngst als eine neue Pentose, als Carnose⁵⁾ bzw. als *d*-Ribose⁶⁾ bezeichnet hat.

1) Amer. Chem. Journ. **18**, 751 [1896]; **29**, 49, [1903].

2) Diese Berichte **42**, 807 [1909].

3) Zeitschr. für physiol. Chem. **27**, 507 [1899].

4) Diese Berichte **35**, 1467 [1902].

5) Diese Berichte **42**, 2102 und 2469 [1909].

6) Diese Berichte **42**, 2474 [1909].

Die gewöhnlichen Phenylsazone der Pentosen (Xylosazon und Arabinosazon) sind äußerst ähnlich; viel leichter sind die *p*-Bromphenylsazone zu unterscheiden.

Da das Bromphenylsazon der *d*-Ribose mit dem *d*-Arabinose-*p*-bromphenylsazon identisch ist, die Bromphenylsazone von Xylose und Arabinose aber bekannt sind¹⁾, so habe ich durch Darstellung des *p*-Bromphenylsazons aus Pankreas die Natur dieser Pentose nochmals geprüft.

4.5 g Pankreasdrüsen wurden nach den erwähnten Angaben von Salkowski verarbeitet. Nach der Hydrolyse mit Salzsäure habe ich eine Fällung mit Bleiessig eingeschaltet und dadurch eine weitere Reinigung der Pentoselösung erzielt. Aus der mit Schwefelwasserstoff entbleiten Flüssigkeit habe ich dann nach Zusatz von Natriumacetat das *p*-Bromphenylsazon in üblicher Weise (Lösen des *p*-Bromphenylhydrazins in Alkohol und Zusatz von 50-prozentiger Essigsäure) dargestellt.

Schon äußerlich unterscheiden sich die *p*-Bromphenylsazone der Xylose- und Arabinose-Reihe. Denn selbst wenn man von reiner Arabinose ausgeht, fällt das *p*-Bromphenylsazon zunächst stets als dickes Öl aus, das erst allmählich erstarrt. Das Xylose-*p*-bromphenylsazon scheidet sich dagegen direkt in derben Krystallen aus, die einen ganz charakteristischen grünen Oberflächenschimmer haben.

Das *p*-Bromphenylsazon aus dem hydrolysierten Pankreaszuges fiel direkt krystallinisch (wie das Xylolederivat) aus.

Durch 5-maliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich es in hellgelben Nadeln, die abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Schmp. 204°.

0.1600 g Sbst.: 15.8 ccm N (24°, 761 mm). — 0.2713 g Sbst.: 0.2080 g Ag Br.

$C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$. Ber. N 11.52, Br 32.92.

Gef. » 11.25, » 32.63.

Die polarimetrische Untersuchung in Pyridin-Alkohol (0.20 g Bromphenylsazon in 4.0 ccm Pyridin + 6.0 ccm absoluten Alkohol), worin sich das Pankreas-Osazon zu einer hellgelben, gut durchsichtigen Flüssigkeit löste, ergab, daß die Substanz kein Drehungsvermögen aufwies.

Zur Kontrolle habe ich die *p*-Bromphenylsazone aus reiner krystallisierter *l*-Arabinose und ebensolcher *l*-Xylose dargestellt.

Das *p*-Bromphenyl-*l*-arabinosazon zeigte den Schmp. 180°; 0.20 g drehten im Pyridin-Alkohol-Gemisch deutlich rechts und zwar + 0.50°.

¹⁾ C. Neuberg, diese Berichte **32**, 3384 [1899].

Das *p*-Bromphenyl-*l*-xylosazon schmolz bei 204^o) und war optisch inaktiv.

Das *p*-Bromphenylosazon aus der Pankreasdrüse erwies sich demnach als vollkommen identisch mit dem Derivat der *l*-Xylose.

459. Bruno Rewald: Die Spaltung der *d,l*-Campher-sulfosäure in die optisch-aktiven Komponenten.

[Aus dem Chem. Laboratorium des Patholog. Institutes der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1909.)

Der künstliche Campher ist bisher nicht in die optischen Antipoden gespalten worden. Die Schwierigkeit, die eine solche Zerlegung bietet, besteht nicht für ein leicht darstellbares Derivat des Camphers, die Campher-sulfosäure.

Letztere erhält man ohne Schwierigkeit auch von dem inaktiven Produkt nach den von Reychler²⁾ für den gewöhnlichen Campher gemachten Angaben.

Als Ausgangsmaterial diente der synthetische Campher von Schering. Durch Behandlung von 100 g Campher mit einem Gemisch von 135 g Essigsäureanhydrid und 98 g konzentrierter Schwefelsäure erhält man nach ca. 4 Tagen die inaktive Camphersulfosäure in einer Ausbeute von 40%. Zur Reinigung wurden die Krystalle mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert.

50 g der so erhaltenen Camphersulfosäure wurden dann in ungefähr 400 ccm Wasser gelöst und die berechnete Menge (100 g) Brucin in kleinen Anteilen zu der erwärmten Flüssigkeit gefügt, bis alles klar gelöst war. Das filtrierte Produkt wurde etwas — auf ca. 300 ccm -- eingeeengt und nun der langsamen Krystallisation überlassen.

Nach einiger Zeit bildeten sich feste, rhomboedrische Aggregate von camphersulfosaurem Brucin, die schon äußerlich an die aus reiner *d*-Camphersulfosäure dargestellten Krystalle des *d*-camphersulfosauren Brucins erinnerten. Nach ungefähr 14 Tagen bis 3 Wochen tritt eine reichliche Ausscheidung der Krystalle ein, die nun abgesaugt und 6-mal aus Wasser umkrystallisiert wurden, in dem sie sich ziemlich

1) Beim Mischen mit dem *p*-Bromphenylosazon aus Pankreas trat keine Schmelzpunktsdepression ein. Letzteres bleibt genau wie *l*-Xylosazon auf Zusatz von Essigsäure zur Pyridin-Alkohol-Lösung gelöst, während das Arabinose-*p*-bromphenylosazon dabei sofort ausfällt.

2) Reychler, Bull. soc chim. [3] 19, 120.