

## Zur Kenntnis der Pentosurie

von

Ernst Zerner und Rudolfine Waltuch.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Juni 1914.)

Vor kurzem haben wir gezeigt,<sup>1</sup> das in zwei Fällen von Pentosurie, die uns Herr Privatdozent Dr. Porges liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt hat, der Zucker sicherlich der *d*-Xylosegruppe angehört. Der Nachweis war in sehr einfacher Weise dadurch erbracht worden, daß das aus dem Harn direkt in üblicher Weise leicht herzustellende Osazon mit *l*-Xylosazon gemischt, eine sehr wesentliche Schmelzpunktserhöhung gab.

Wir möchten bei dieser Gelegenheit nochmals den diagnostischen Wert dieser Probe hervorheben, die in einfachster Weise gestattet, zwischen Arabinosazon und Xylosazon zu unterscheiden. Gibt das zu prüfende Pentosazon, dessen Drehung man vorerst gar nicht untersuchen muß, entweder mit *l*-Xylosazon, oder mit unserem Harnpentosazon gemischt, eine erhebliche Schmelzpunktelevation, so muß es der optische Antipode des betreffenden Osazons sein; tritt hingegen in keinem Fall eine Erhöhung des Schmelzpunktes ein, so liegt Arabinosazon vor.<sup>2</sup>

Da nun schon vor längerer Zeit Neuberg<sup>3</sup> aus einem Pentoseharn *d*, *l*-Arabinose in Substanz isoliert hat, mußten

<sup>1</sup> M. 34, 879 (1913); Bio. Z. 58, 410 (1913).

<sup>2</sup> Wir sind selbstverständlich gerne bereit, Interessenten kleine Mengen Harnpentosazon zur Ausführung dieser Probe zu überlassen.

<sup>3</sup> Berl. Ber., 33, 2243 (1900).

wir zu dem Schluß kommen, daß es verschiedene Arten von Pentosurie gibt. Der Fall, welchen Aron<sup>1</sup> studiert hat, scheint sich dem Neuberg'schen anzuschließen. Hingegen stand es fest, daß in den Fällen, welche Luzatto,<sup>2</sup> Klercker<sup>3</sup> und Levene und La Forge<sup>4</sup> untersucht haben, die zugrundeliegende Pentose gewiß nicht Arabinose sein kann.

Unterdessen hat sich herausgestellt, daß der Fall der Herren Levene und La Forge mit dem unseren identisch ist. Herr Levene hat die Güte gehabt, auf unsere Bitte den Mischschmelzpunkt seines Harnpentosazons mit *l*-Xylosazon zu bestimmen und hat die auch von uns beobachtete beträchtliche Schmelzpunktserhöhung beobachtet.<sup>5</sup>

Ferner haben wir wiederum durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Porges einen dritten Pentoseharn zur Untersuchung erhalten. Der betreffende Patient, der bloß in ambulatorischer Behandlung war, schied, wovon wir uns selbst überzeugt haben, bei gemischter Kost durch mehrere Monate dauernd Pentose aus. Die Harnuntersuchung ergab:

Spezifisches Gewicht.....1·040,  
 Geruch.....normal,  
 Farbe.....rotgelb,  
 Reaktion.....sauer,  
 Eiweiß.....negativ,  
 Zucker.....Fehling'sche, Nylander'sche, Orcin-  
 und Phorogluzinreaktion positiv,  
 Zucker (quantitativ).....0·3 bis 0·4% (titrimetrisch als  
 Glukose).

Der Harn drehte schwach rechts, wurde daher vergoren und erwies sich nach der Vergärung als inaktiv. Die Reduktion vor der Gärung betrug 0·35%, nach der Gärung 0·30%. es enthielt also dieser Harn neben überwiegender Pentose eine kleine Menge Glukose, ein Befund, der nach neueren Unter-

<sup>1</sup> Zeitschr. für Kinderheilk., 1913, 177 ff.

<sup>2</sup> Beitr. zur chem. Physiol. und Pathol., VI., 87 (1905).

<sup>3</sup> Arch. für klin. Med., 108, 277 ff. (1912).

<sup>4</sup> Journ. of Biolog. Chem., 15, 481 (1913).

<sup>5</sup> Privatmitteilung von Herrn P. A. Levene.

suchungen keine Überraschung bietet. Das Osazon zeigte nach dem Umkrystallisieren aus 20%igem Aceton den Schmelzpunkt 160 bis 163° und gab folgende analytischen Werte:

2·92 mg Substanz gaben nach Pregl 0·441 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 730 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
N .....	16·84	17·07

Mit *l*-Xylosazon gemischt, schmolz es bei 199 bis 201°.

Demnach kennen wir nunmehr bereits vier Fälle von Pentosurie, in welchen der Zucker zweifellos der *d*-Xylosegruppe angehört.

Nach dieser Feststellung können nur mehr drei Zucker in Frage kommen, die *d*-Xylose, welche links dreht, die *l*-Lyxose, die erst vor kurzem von van Ekenstein und Blanksma<sup>1</sup> dargestellt worden ist und rechts dreht und die *d*-Xyloketose, die bisher unbekannt ist und deren Drehungsrichtung man auch noch nicht kennt.<sup>2</sup> Nur die *d*, *l*-Xyloketose ist von Neuberg<sup>3</sup> durch Oxydation von *d*, *l*-Xylit erhalten worden. Es war also in erster Linie notwendig, die Drehungsrichtung des Zuckers einwandfrei festzustellen.

Das ist zum erstenmale Levene und La Forge gelungen, die auf eine höchst ingeniöse, aber sehr komplizierte und wenig ergiebige Methode den Zucker von stickstoffhaltiger Substanz befreien und polarisieren konnten und fanden, daß die Pentose rechts drehe. Die recht gute Übereinstimmung zwischen Reduktions- und Drehungswert ließ sie an *l*-Ribose denken, ein Schluß, der natürlich durch die oben angeführte Mischschmelzpunktsprobe hinfällig geworden

<sup>1</sup> Chem. Weekblad 11, 189 bis 191; Cbl. 1914, I., 965.

<sup>2</sup> Vielleicht ist es nicht allzukühn, wenn man annimmt, daß die *d*-Xyloketose so wie ihr Osazon rechts drehen wird. Zumindes scheint uns dafür die Analogie zu sprechen:

*d*-Fruktose (links) → *d*-Glukosazon (links),

*d*-Sorbose (links) → *d*-Sorbinosazon (links).

<sup>3</sup> Berl. Ber. 35, 2628 (1902)

<sup>4</sup> L. c.

ist. Jedenfalls war aber durch die Konstatierung der Rechtsdrehung des Zuckers die *d*-Xylose ausgeschlossen.

Wir sind auf viel einfachere Weise zum Ziele gelangt, indem wir nämlich, einem Rat von Herrn Porges folgend, der mit dieser Methode ausgezeichnete Erfahrungen gemacht, den Harn mit Tierkohle schüttelten. Wir arbeiteten folgendermaßen:

Auf je 500  $\text{cm}^3$  (von eventuell beigemischem Toluol durch Filtration befreiten) Harn wurden zirka 10 bis 15 Teelöffel Blutkohle (Kahlbaum, fein gepulvert<sup>1</sup> zugegeben, gut durchgeschüttelt, absitzen gelassen und durch ein gehärtetes Faltenfilter filtriert; man erkennt deutlich, ob man genug Blutkohle zugegeben hat, weil nur in diesem Fall die beim Schütteln auftretenden großen Blasen sofort verschwinden. Der Harn muß nach dem Entfärben vollkommen wasserhell sein, sonst wird er beim Konzentrieren zu dunkel; in konzentriertem Zustand ist er auch durch andauerndes Schütteln mit Blutkohle nicht mehr zu entfärben. Mit dem Entfärben ist allerdings ein nicht unbedeutlicher Zuckerverlust (bis ein Fünftel des ursprünglich vorhandenen) verbunden. Der so entfärbte Harn läßt sich glatt im Vakuum konzentrieren, was uns bei anders behandeltem Harn nicht gelungen ist.

Die polarimetrische Untersuchung des so entfärbten und dann konzentrierten Harnes ergab unzweifelhaft und ausnahmslos Rechtsdrehung. Zweimal stimmten die Zahlen mit den aus den Reduktionswerten für *l*-Lyxose berechneten überein, in der Mehrzahl der Fälle fielen sie jedoch zu gering aus. Hier eine Anzahl von korrespondierenden Bestimmungen (für *l*-Lyxose  $[\alpha]_D = +13.9^\circ$ ).

Zucker (durch Reduktion)	Drehung berechnet	Drehung beobachtet
1.6%	+ 0.41°	+ 0.38°
2.5%	+ 0.70°	+ 0.68°
3.0%	+ 0.83°	+ 0.31°
3.1%	+ 0.86°	+ 0.38°
3.84%	+ 1.07°	+ 0.40°

(Von den beiden ersten Beobachtungen abgesehen, war der Harn immer auf zirka ein Zwanzigstel seines Volums konzentriert worden.)

Natürlich muß die tiefer als berechnet gefundene Drehung nicht viel zu sagen haben, denn sie kann ja durch linksdrehende Substanzen hervorgerufen sein, die zweifellos in

<sup>1</sup> Verschiedene andere Sorten Tierkohle haben kein günstiges Resultat ergeben.

jedem Harn vorkommen und bei der Konzentrierung gleichfalls angereichert werden, also in erster Linie auf gepaarte Glukuronsäuren. Tatsächlich fanden wir bei einem normalen Harn nach Behandlung mit Tierkohle und Konzentrierung auf ein Zwanzigstel eine Linksdrehung von  $0.64^\circ$ , was die oben erwähnten Unterschiede zwischen Reduktions- und Drehungswerten glatt erklären kann. Wir haben ferner auch *d*-Lyxose dargestellt nach Ruff und Ollendorff,<sup>1</sup> in normalem Harn gelöst, auf gleiche Art konzentriert und dabei eine zu hohe Linksdrehung gefunden.

Reduktion	Drehung beobachtet	Drehung berechnet
1.8%	$-0.70^\circ$	$-0.50^\circ$

Es war also sehr wahrscheinlich, daß die Harnpentose *l*-Lyxose sei. Da es jedoch weder Levene und La Forge,<sup>2</sup> noch uns gelungen ist, bei der Oxydation ein krystallisiertes Produkt zu erhalten, während man bei Anwesenheit von *l*-Lyxose hätte erwarten sollen, daß sich das schön krystallisierende Lyxonsäureelektrolyt isolieren ließe, so schien es gut, die Lyxose auch in Form eines Derivates zu fassen, um den Schluß sicherzustellen.

Sehr geeignet schien hierzu das kürzlich von v. Braun<sup>3</sup> dargestellte Diphenylmethandimethyldihydrason der Lyxose zu sein, da es sich durch große Schwerlöslichkeit auszeichnet. Wir haben daher unseren konzentrierten Pentoseharn, in welchem der Zucker durchschnittlich auf 3%, einmal auch bis 8% angereichert war, mit dem Braun'schen Reagens behandelt.

Schon in unserer ersten Mitteilung haben wir erwähnt, daß der native Pentoseharn mit Diphenylmethandimethyldihydrasin kleine Mengen eines Niederschlages gibt, den wir damals — es handelte sich ja dort bloß um die Ausschließung der Arabinose — wegen seiner geringen Quantität wenig

<sup>1</sup> Berl. Ber., 33, 1801 (1900).

<sup>2</sup> L. c.

<sup>3</sup> Berl. Ber., 46, 3951 (1913).

beachteten. Bei Verwendung von konzentriertem Harn erhielten wir bedeutend größere Quantitäten Niederschlag, jedoch dem Augenschein nach immer noch viel weniger, als dem Zuckergehalt entsprechend zu erwarten gewesen wäre. Der Niederschlag schied sich, oft schon nach wenigen Stunden, als amorpher roter, oft an der Wand klebender Körper aus; durch Schütteln auf der Maschine konnte man ihn zu einen Klumpen vereinigen. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen, mit etwas Wasser nachgewaschen und der Klumpen dann nochmals mit Alkohol ausgekocht, solange noch etwas in Lösung ging. Aus dem alkoholischen Auszug erhielten wir einen roten, amorphen Körper, der abgesaugt und auf Ton getrocknet, sehr unscharf bei 143 bis 149° schmolz, wobei er schon bei zirka 125° geringe Veränderungen zeigte. Produkte verschiedener Darstellungen gaben folgende Stickstoffwerte:

- I. 9·315 *mg* Substanz gaben nach Pregl 1·168 *cm*<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (731 *mm*, 20°),  
 II. 6·57 *mg* Substanz gaben nach Pregl 0·833 *cm*<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (750 *mm*, 24°),  
 III. 5·44 *mg* Substanz gaben nach Pregl 0·647 *cm*<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (737 *mm*, 18°).

In 100 Teilen:

	Gefunden		
	I	II	III
N.....	14·50	14·38	13·53

Das vom Alkohol Ungelöste wurde in Pyridin gelöst und mit viel Alkohol gefällt. Wir erhielten so ein gelbbraunes Pulver, das sich im Schmelzpunktsapparat bei zirka 175° stark veränderte, aber bis zirka 225° nicht geschmolzen war.

10·620 *mg* dieses Pulvers gaben nach Pregl 0·1295 *cm*<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 737 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden
N.....	13·65

Für Lyxosediphenylmethandimethyldihydrizon C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> berechnet sich N 10·77%, hingegen verlangt ein aus bloß 1 Mol Zucker und 1 Mol Dihydrazin gebildetes Produkt C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> N 14·43%.

Da es von vornherein nicht ausgeschlossen, wenn auch sehr unwahrscheinlich war, daß die Lyxose im Gegensatz

zu den anderen Aldopentosen pro Molekül ein ganzes Mol des Dihydrazins in Anspruch nimmt, haben wir aus reiner *d*-Lyxose das schon von v. Braun dargestellte, aber nicht analysierte Hydrazon bereitet und analysiert. Herr Prof. Ruff (Danzig) hat uns durch gütige Vermittlung von Herrn Prof. G. Goldschmiedt eine kleine Quantität *d*-Lyxose überlassen, wofür beiden Herren auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

Wir können die Beobachtungen v. Braun's vollkommen bestätigen, nur fanden wir den Schmelzpunkt nicht, wie v. Braun wohl versehentlich angibt, bei 156°, sondern bei zwei Präparaten verschiedener Provenienz bei 171°. Die Stickstoffbestimmung ergab N 11·10% statt N 10·77%, es kann also kein Zweifel sein, daß, wie bei Arabinose und Ribose, auch 2 Mol Lyxose mit 1 Mol Dihydrazin reagieren.

Es blieb also, wenn die Harnpentose tatsächlich *l*-Lyxose ist, nur die Möglichkeit übrig, daß das mit Diphenylmethandimethyldihydrazin bereitete Derivat ein Gemisch des Hydrazons mit einer Verunreinigung sei, die sich entweder durch das verhältnismäßig lange Stehen aus dem Hydrazin selbst bildet oder die aus dem Harn herrührt. Ersteres ist ausgeschlossen, da das Hydrazin in essigsaurer Lösung bei annähernd derselben Konzentration wie bei der Hauptreaktion nach mehrtägigem Stehen wohl eine Rotfärbung, aber keinen Niederschlag gab. Letzteres ist nicht ganz unmöglich, denn aus normalem zuckerfreiem Harn, den wir wie Pentoseharn zuerst mit Tierkohle behandelten und dann konzentrierten, erhielten wir mit dem Dihydrazin bei dreitägigem Stehen einen amorphen roten, in Alkohol nahezu vollständig löslichen Niederschlag, der sich schon bei zirka 130° im Kapillarrohr veränderte, aber erst bei zirka 142 bis 155° unscharf schmolz und folgenden Stickstoffwert gab:

2·39 mg Substanz gaben nach Pregl 0·387 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 728 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden
N .....	17·95.

Es wäre also nicht ganz ausgeschlossen, daß das aus Harn und Diphenylmethandimethyldihydrazin erhaltene Produkt ein Gemisch von Lyxosehydrazon (10·77% N) und diesem nicht näher zu charakterisierenden Körper (N 17·95%) darstellt, was seinen Stickstoffwert von zirka 14% erklären könnte. Dem stehen aber zwei Momente entgegen. Erstens läßt sich aus diesem Gemisch weder mit Formaldehyd, noch mit Benzaldehyd der Zucker herauspalten, was allerdings vielleicht noch durch seine besondere Schwerlöslichkeit in Wasser zu erklären wäre. Zweitens aber, und was viel mehr ins Gewicht fällt, verhält sich *d*-Lyxose, die wir normalem Harn zugesetzt haben, wesentlich anders.

2 g *d*-Lyxose wurden in  $\frac{1}{2}$  l zuckerfreiem Harn gelöst, mit Tierkohle in der oben beschriebenen Art entfärbt und die Flüssigkeit auf 3·1% Zuckergehalt konzentriert. Dann wurden 2 g Braunsch'sches Hydrazin, in Essigsäure gelöst, zugefügt und 2 Tage stehen gelassen. Der ausgefallene rote Niederschlag erwies sich zum größten Teil in heißem Alkohol löslich. Beim Erkalten fiel ein rotes Pulver von unscharfem Schmelzpunkt 135 bis 142° aus. Die Stickstoffbestimmung ergab:

- I. 7·060 mg Substanz gaben nach Pregl 0·698 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 750 mm),  
 II. 7·17 mg Substanz gaben nach Pregl 0·691 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 747 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C <sub>25</sub> N <sub>36</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub>
N .....	11·50	10·92	10·77

Wenn also das so erhaltene Hydrazon einen viel niedrigeren Schmelzpunkt aufweist, so zeigt es doch annähernd richtige Stickstoffwerte.

Damit ist also der Schluß, daß die Harnpentose *l*-Lyxose sei, recht unsicher geworden. Da aber *d*-Xylose unter allen Umständen ausgeschlossen ist, könnte es sich nur noch um *d*-Xyloketose handeln.

Wir haben anfänglich aus zwei Gründen nicht recht an die Möglichkeit der Ketose glauben wollen. Zunächst erhielten wir, wie wir schon früher mitgeteilt haben, bei der Destillation des Harnes mit Salzsäure nach Tollens eine recht erhebliche Menge Furfurol (Gewicht als Phloroglucid entsprechend



der Hälfte des durch Reduktion ermittelten Zuckers. Dann aber behauptet v. Braun,<sup>1</sup> daß sein Hydrazin mit Ketosen nicht reagiere. Letztere Angabe ist jedoch, wie wir uns überzeugt haben, nicht ganz richtig.

5 g Lävulose (I. aus Inulin, Kahlbaum) wurden in Wasser gelöst und mit zirka 8 g Diphenylmethandimethylhydrazin, in Essigsäure gelöst, versetzt; Gesamtvolum zirka 80 cm<sup>3</sup>. Am folgenden Tage war die Flüssigkeit rot und es hatte sich ein nicht unbeträchtlicher Niederschlag, größtenteils an der Wand festhaftend, ausgeschieden. Nach dreitägigem Stehen wurde die Flüssigkeit abgesehen, der Niederschlag dreimal mit Alkohol ausgekocht, wobei sich verhältnismäßig wenig löste und die zurückgebliebene Hauptmenge klebrig wurde. Die alkoholische Lösung trübte sich sofort und schied beim Erkalten allmählich einen häßlichen Niederschlag ab, der nochmals in Pyridin aufgenommen und mit Alkohol gefällt wurde. Die so erhaltenen braunen amorphen Flocken veränderten sich nach dem Trocknen, im Kapillarrohr erhitzt, gegen 160°, waren aber bis 200° nicht völlig geschmolzen. Die Analyse ergab:

3·835 mg Substanz gaben nach Pregl 0·4798 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 750 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden
N .....	14·24

Das vom Alkohol Ungelöste wurde teilweise in Pyridin gelöst und mit Alkohol gefällt. Sehr häßliche Ausscheidung, die mit Äther gewaschen, braunschwarz ist und sich schon gegen 100° zersetzt.

6·085 mg Substanz gaben 0·8066 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (26°, 745 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden
N .....	14·84

Es wäre natürlich vermessen, aus diesem mit Lävulose angestellten Versuch weitgehende Schlüsse zu ziehen, immerhin scheint er uns jedoch zu zeigen, daß die Lävulose mit Diphenylmethandimethylhydrazin Produkte liefert, die in ihrem Stickstoffwert dem für ein Osazon C<sub>42</sub>H<sub>52</sub>O<sub>8</sub>N<sub>8</sub> berechneten Wert (N = 14·07%) verhältnismäßig nahekommen. Dieser Befund ist schließlich nicht allzu verwunderlich. Neuberg<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Berl. Ber., 43, 1501 (1910).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 35, 959, 2626 (1902).

hat ja angegeben, daß Methylphenylhydrazin mit Ketosen in essigsaurer Lösung Osazone liefert, während es mit Aldosen gar nicht reagiert. Und wenn diese Angabe auch in Berücksichtigung der Arbeiten von Ofner<sup>1</sup> und Ost<sup>2</sup> etwas einzuschränken ist, so ist sie doch, was die Ketosen betrifft, richtig. Warum sollte also ein Hydrazin, das, worauf ja v. Braun schon hinweist, die Gruppierung des Methylphenylhydrazins zweimal enthält, nicht gleichfalls mit Ketosen osazonartige Produkte liefern können?

Die früher angegebenen analytischen Werte für das Produkt aus Pentoseharn und Diphenylmethandimethylhydrazin entfernen sich von der für ein Osazon  $C_{40}H_{48}N_8O_6$  berechneten, in Anbetracht der Unreinheit des Materials, nicht allzuweit. Ein ähnliches Resultat gab eine Verbrennung:

5·07 mg Substanz gaben 12·30 mg  $CO_2$  und 2·155 mg  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{40}H_{48}N_8O_6$
C .....	66·16	65·21
H .....	4·76	6·52
N im Mittel (siehe oben) ..	14·14	15·21

Aus all dem wollen wir nur den einen Schluß ziehen, daß wir die Identität der Harnpentose mit *d*-Xyloketose nicht für ganz ausgeschlossen halten können.<sup>3</sup> Und da wir derzeit ein Mittel nicht sehen, das uns sicher zwischen *l*-Lyxose und *d*-Xyloketose entscheiden lassen könnte, haben wir vorläufig weitere Versuche aufgegeben.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 25, 1153 (1904); 26, 1165 (1905); 27, 75 (1906).

<sup>2</sup> Zeitschr. für angew. Chemie, 18, 30 (1905).

<sup>3</sup> Es wäre vielleicht erwähnenswert, daß der auf zirka 20% Zuckergehalt konzentrierte Pentoseharn weder die Seliwanoffsche Resorcinreaktion, noch die kürzlich von Pinoff und Gude (Chem. Ztg., 1914, p. 625) beschriebene Reaktion auf Fruktose mit molybdänsaurem Ammon liefert.

### Glukuron und Diphenylmethandimethyldihydrazin.

Im Besitze dieses als Zuckerreagens so wertvollen Hydrazins haben wir versucht, dasselbe auch auf Glukuron einwirken zu lassen. Ein leicht isolierbares Derivat des Glukurons, welches dazu noch die Möglichkeit der Rückbildung des Glukurons bot, hätte ja großes Interesse. Tatsächlich erhielten wir aus 0.5 g reinem Glukuron (Schmelzpunkt 170 bis 173°), das wir der Güte von Herrn Prof. G. Goldschmiedt verdanken, mit 0.5 g Diphenylmethandimethyldihydrazin in essigsaurer Lösung (Gesamtvolum zirka 10 cm<sup>3</sup>) nach wenigen Minuten einen reichlichen Niederschlag, der unter dem Mikroskop lange feine Nadeln darstellte. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus sehr wenig Alkohol war er rein weiß und schmolz nach vorhergehender Bräunung unter Zersetzung bei 163 bis 164°.<sup>1</sup> Gewicht des gereinigten Niederschlages 0.6 g.

- I. 5.96 mg Substanz gaben nach Pregl 12.37 mg CO<sub>2</sub> und 2.87 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 6.285 mg Substanz gaben 12.99 mg CO<sub>2</sub> und 2.915 mg H<sub>2</sub>O.  
 III. 5.545 mg Substanz gaben 0.48 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (743 mm, 21°).

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{27}H_{32}O_{10}N_4$
C .....	56.60	56.37	—	56.64
H .....	5.40	5.19	—	5.59
N .....	—	—	9.88	9.79

Das Produkt ist also das Diphenylmethandimethyldihydrazon des Glukurons. Es wird sich jedoch nicht zur Isolierung von Glukuron verwenden lassen, da minder reines Glukuron, speziell in verdünnter Lösung, entweder gar keine oder nur unreine und sehr schwer zu reinigende Niederschläge liefert.

### Mutarotation von *l*-Arabinosazon und *l*-Xylosazon.

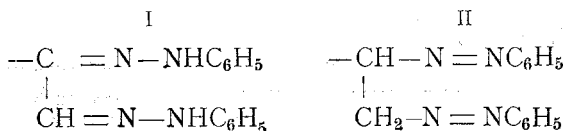
Klercker und wir haben schon darauf hingewiesen, daß der Drehungsunterschied von Arabinosazon und Xylosazon nicht zur Unterscheidung dieser Körper genügt. Wenn auch

<sup>1</sup> Der einige Wochen aufbewahrte Niederschlag schmolz schon etwa 4° tiefer. Überhaupt scheint die Verbindung sehr zersetzlich zu sein.

nunmehr durch unsere Mischschmelzpunktmethode diese Differenzierung sehr leicht zu machen ist, so schien es uns doch interessant, die Ursache der vielen verschiedenen Beobachtungen<sup>1</sup> betreffend die Drehungsgröße dieser beiden Osazone nachzuweisen. Sie ist, wie wir schon vermutungsweise ausgesprochen haben und durch andere Autoren auch schon beobachtet worden ist, auf Mutarotation zurückzuführen. Wir fanden folgende Zahlen:

	Drehung unmittelbar nach Auflösung <sup>2</sup>	Drehung nach 6 Stunden
<i>l</i> -Arabinosazon, F. 160° . . . . .	+ 1·10°	+ 0·80°
<i>l</i> -Xylosazon, F. 164 bis 165° . . . . .	— 0·34°	— 0·62°

Diese Mutarotation scheint auch vom rein chemischen Standpunkt recht interessant. Wie jede Mutarotation, kann sie nur durch ein Gleichgewicht tautomerer Substanzen verursacht sein. Die beiden hier in Betracht kommenden Formen sind jedenfalls Hydrazon- (I) und Azoform (II)



<sup>1</sup> Literatur siehe unsere erste Abhandlung, Monatshefte für Chemie, 34, 885 (1913).

<sup>2</sup> Ungerechnet auf 0·2 g Substanz in 10 cm<sup>3</sup> Pyridin-Alkohol.