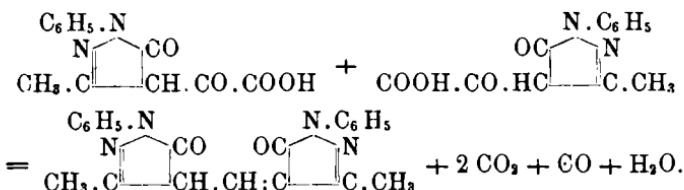


zwei Moleküle unter Austritt von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser in folgender Weise:



Mit dieser Formel steht auch die Alkalilöslichkeit in Einklang, die von Stoltz und andren Autoren, welche die Substanz in Händen gehabt haben, ebenso wie von uns festgestellt wurde. Da aber Pelizzari von seiner Verbindung angibt, daß sie in Alkali unlöslich sei, haben wir sie genau nach seinen Angaben aus Phenyl-methyl-pyrazolon und Alloxan dargestellt und uns auch hier von der Alkalilöslichkeit überzeugen können. Das Methenyl-bis-[phenyl-methyl]-pyrazolon entsteht außerordentlich leicht und auf sehr verschiedene Art¹⁾, zum Teil in wenig durchsichtigen Reaktionen. Über weitere auffallende Bildungsweisen werden wir später berichten.

502. J. v. Braun: Charakterisierung der Organpentose als *d*-Ribose.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 26. November 1913.)

In Bezug auf die aus Pankreas-Proteid (bezw. Guanylsäure), Leber-Proteid und Inosinsäure isolierbare Pentose — die in allen diesen Fällen identischer Natur zu sein scheint — sind bekanntlich von verschiedenen Forschern (Neuberg²), Neuberg und Brahn³), Wohlgemuth⁴), Rewald⁵), Bauer⁶), Steudel und Brigitte⁷), Haiser und Wenzel⁸), Levene und Jacobs⁹), Levene und La Forge¹⁰) sehr verschiedenartige Ansichten geäußert worden; nachdem die Haiser-Wenzelsche Ansicht, es handle sich um *d*-Lyxose, von den Autoren selbst fallen gelassen und die Bauersche Ansicht, es handle sich um

¹⁾ Knorr, A. 235, 184 [1887]; Claisen, A. 297, 1 [1897]; Betti, Mundici, G. 36, I, 178 [1906]; Dains, Brown, Am. Soc. 31, 1148 [1909].

²⁾ B. 35, 1467 [1902]; 42, 2806, 3134 [1909].

³⁾ Bio. Z. 5, 438 [1907]; B. 41, 3376 [1908]. ⁴⁾ H. 37, 477 [1902].

⁵⁾ B. 42, 3134 [1909]. ⁶⁾ Beitr. chem. Phys. Path. 10, 345 [1907].

⁷⁾ H. 68, 48 [1910]. ⁸⁾ M. 30, 377 [1909]; 31, 357 [1910].

⁹⁾ B. 41, 2703 [1908]; 42, 335, 1198, 2469, 2474, 2703, 3247 [1909]; 43, 3147, 3164 [1910]. ¹⁰⁾ B. 45, 608 [1912].

d,l-Arabinose, von Levene und Neuberg widerlegt worden ist, blieb als Meinungsdifferenz in dieser Frage nur noch die, ob die Organpentose als *l*-Xylose oder als *d*-Ribose zu betrachten sei; der ersteren Ansicht neigt Neuberg zu, während die letztere von Levene verteidigt und durch eine Reihe wichtiger Beweise sehr gestützt worden ist. Kj. O. af Klercker¹⁾ hat kürzlich die Frage in der Weise zu lösen versucht, daß er die Drehung der Pentose selbst und des ihr entsprechenden Phenylsazons bestimmte. Daraus, daß beide nach links drehen, schloß er, daß der Zucker keine *l*-Xylose sein kann, folglich der *d*-Arabinose-Gruppe angehören muß. — So willkommen nun dieser Befund als Ergänzung des früheren experimentellen Materials erscheint, so bringt er doch, wie Klercker selbst zugibt, deswegen noch keine lückenlose Entscheidung, weil Schmelzpunkt und Drehungswert seines Organpentosazons nicht völlig denen des Arabinosazons entsprechen.

Eine solche Entscheidung hat sich nun mit Hilfe des von mir vor mehreren Jahren dargestellten Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazins, $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2]_2$ ²⁾ mit Leichtigkeit erbringen lassen, nachdem vor ganz kurzer Zeit Alberda van Ekenstein und J. J. Blanksma die Synthese der reinen *d*-Ribose gelungen ist³⁾.

Schon früher habe ich gezeigt⁴⁾, daß von den Aldopentosen Xylose und Arabinose sich dem Hydrazin gegenüber ganz verschieden verhalten: während Xylose damit gar nicht reagiert, liefert aktive Arabinose mit Leichtigkeit ein bei 180° schmelzendes Hydrazon, das in Alkohol auch in der Wärme so gut wie unlöslich ist. Dank der Freundlichkeit der HHrn. O. Ruff in Danzig und A. van Ekenstein in Amsterdam, denen ich auch an dieser Stelle herzlich danken möchte, gelangte ich kürzlich in den Besitz kleiner Mengen *d*-Lyxose und *d*-Ribose und konnte feststellen, daß sich diese beiden Zucker verschieden von der Xylose und Arabinose, und auch verschieden von einander meinem Hydrazin gegenüber verhalten, so daß das letztere ein zur Erkennung aller vier Aldopentosen ungemein empfindliches und charakteristisches, ja geradezu ideales Reagens darstellt.

Wird *d*-Ribose (Schmp. 95°) mit der essigsauren Lösung des Dihydrazins versetzt, so beginnt sich die Flüssigkeit nach wenigen Minuten zu trüben, und es setzt sich allmählich das Dihydrazon $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$ ab, das zum Unterschied von der entsprechenden Arabinose-Verbindung nicht schleimig, sondern mikrokristallinisch und gut filtrierbar ist. Wenn man den nach 3 Stunden

¹⁾ Bio. Z. 47, 331 [1912].

²⁾ B. 41, 2169, 2604 [1908], 43, 1495 [1910].

³⁾ Chem. Weekblad 10, 664 [1913]; C. 1913, II 1562.

⁴⁾ B. 43, 1502 [1910].

filtrierten, auf Ton getrockneten, gelblichen Niederschlag mit wenig Alkohol übergießt, so geht er in der Wärme — entsprechend der großen Löslichkeit der meisten Ribose-Derivate — mit Leichtigkeit in Lösung und scheidet sich beim Erkalten als fein krystallinisches, bei 141—142° schmelzendes Pulver ab. Die Menge ist gleich dem Gewicht der angewandten Ribose, falls die zum Lösen in der Wärme gerade nötige Menge Alkohol genommen worden ist.

0.1080 g Sbst.: 0.2277 CO₂, 0.0684 H₂O.

C₂₅H₃₆O₈N₄. Ber. C 57.69, H 6.92.

Gef. » 57.50, » 7.04.

Wenn man *d*-Lyxose (Schmp. 101°) in analoger Weise mit dem Diphenylmethan-dimethyl-dihydrizin in essigsaurer Lösung zusammenbringt, so findet die Abscheidung des Hydrazons fast genau so schnell statt, das Produkt ist aber bei weitem nicht so löslich in Alkohol wie das Ribose-Derivat. Es geht erst beim Auskochen mit größeren Mengen Alkohol ganz in Lösung, scheidet sich beim Erkalten in feinkristalliner Form ab und schmilzt erst bei 156°.

Das Organpentose-Präparat, das ich daraufhin untersuchte, wurde mir von Hrn. Levene in New York freundlichst zur Verfügung gestellt. Es stammte aus Inosinsäure, schmolz etwas tiefer, als reine *d*-Ribose (bei 87—88°), verhielt sich aber ganz entsprechend der letzteren gegen das Dihydrizin: das Hydrazon hatte dasselbe Aussehen, denselben Schmelzpunkt (Mischprobe), zeigte dieselbe Löslichkeit in Alkohol und konnte mit derselben Ausbeute gefaßt werden.

0.0708 g Sbst.: 6.85 ccm N (20°, 762 mm).

C₂₅H₃₆O₈N₄. Ber. N 10.77. Gef. N. 11.04.

An der völligen Identität des Zuckers mit der *d*-Ribose ist nach diesem Befund gar nicht mehr zu zweifeln.

Das bemerkenswert differenzierte Verhalten der vier Aldopentosen gegen Diphenylmethan-dimethyl-dihydrizin eröffnet natürlich eine ganze Reihe von Anwendungsmöglichkeiten; am bemerkenswertesten erscheint es mir, daß, da bekanntlich Xylose mit Alkali zum Teil in Lyxose¹⁾, und Arabinose in Ribose²⁾ übergeht, man voraussichtlich leicht die Dihydrazone der reinen Lyxose und der reinen Ribose wird fassen können; zum mindesten wird es sich also als möglich erweisen, den Grad der Umsetzung genau zu bestimmen, vielleicht sogar, falls die Regenerierung der Zucker aus den Dihydrazen keine Komplikationen bieten wird, darauf eine bequeme Darstellung der Lyxose und Ribose zu gründen.

¹⁾ L. de Bruyn und A. van Ekenstein, R. 14, 156, 203 [1896].

²⁾ A. van Ekenstein und Blanksma, Chem. Weekblad 10, 213 [1913].