

Offenbar aus dem Grunde fanden die Herren Japp und Klingemann¹⁾, welche sowohl meine corrigirte²⁾ Angabe über den Schmelzpunkt, wie die Bemerkung über die Art des Erhitzens³⁾ übersehen haben, den Schmelzpunkt der Verbindung bei 182° und später bei 185°.

178. Emil Fischer: Ueber die Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten. III.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 15. März.)

Die Ueberführung in die schwer löslichen und gut krystallisirenden Osazone ist unzweifelhaft das bequemste Mittel, um die bekanntesten Zuckerarten zu erkennen, sowie neue Körper dieser Klasse zu isoliren und ihre Zusammensetzung festzustellen. Die Vortheile der Methode, welche schon an verschiedenen Beispielen früher dargethan wurden, sind so gross, dass ich es nicht unterlassen habe, dieselbe zur Prüfung einiger zweifelhafter Zuckerarten zu benutzen.

Phlorose.

Mit diesem Namen bezeichnet Hesse⁴⁾ den Zucker, welcher aus Phloridzin durch Kochen mit Säuren entsteht. Derselbe sei der Dextrose sehr ähnlich, unterscheide sich aber durch das geringere Drehungsvermögen. Die Hydrazinprobe ergiebt die Identität der Phlorose und Dextrose. Ich habe dieselbe angestellt, bevor ich Kenntniss hatte von der Arbeit Rennie's⁵⁾, welcher den gleichen Versuch ausgeführt hat. Meine Beobachtungen fallen mit den Angaben Rennie's zusammen.

Crocose.

Sowohl der Farbstoff wie der Bitterstoff des Safrans liefern beim Erwärmen mit Säuren einen rechtsdrehenden Zucker, welcher von Kayser⁶⁾ Crocose genannt wird und nur das halbe Reductionsvermögen der Dextrose haben soll. Auf meine Veranlassung hat

¹⁾ Diese Berichte XX, 3285; vergl. V. Meyer, diese Berichte XXI, 18.

²⁾ Diese Berichte XVII, 578.

³⁾ Diese Berichte XX, 827.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 173.

⁵⁾ Journ. Chem. Soc. 1887, 636.

⁶⁾ Diese Berichte XVII, 2232.

Hr. O. Nastvogel denselben mit Phenylhydrazin geprüft. Zu dem Zwecke wurde Safran (von *Crocus electus*), nach sorgfältiger Behandlung mit Aether, mit Wasser ausgelaugt und die filtrirte Lösung mit verdünnter Salzsäure erwärmt, bis das Crocetin sich in rothen Flocken völlig abgeschieden hatte. Das mit Thierkohle behandelte und neutralisirte Filtrat gab beim Erwärmen mit Phenylhydrazin einen reichlichen Niederschlag von Phenylglucosazon (Schmelzpunkt 205°).

Hiernach besteht die sogenannte Crocose jedenfalls zum Theil aus Dextrose; ob darin noch ein anderer Zucker enthalten ist, lasse ich unentschieden.

Formose.

Das aus Formaldehyd und Calciumhydroxyd entstehende zuckerähnliche Product, welches zuerst von Butlerow ¹⁾ beobachtet wurde, soll nach O. Loew ²⁾ ein einheitlicher Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ sein, welchem er den Namen Formose beilegt.

Das einzige krystallisirende Derivat dieser Formose ist ihr Osazon. Dasselbe soll nach den Analysen von Loew die Formel $C_{18}H_{22}N_4O_3$ haben, also ein Sauerstoffatom weniger enthalten als die Osazone der gewöhnlichen Zuckerarten. Da diese Angabe mit meinen Beobachtungen über die Bildung der Osazone in Widerspruch steht, so habe ich die Versuche des Hrn. Loew wiederholt und bin dabei zu wesentlich anderen Resultaten gelangt.

Das von Hrn. Loew analysirte Phenylformosazon ist ein Gemenge von mindestens zwei, wahrscheinlich aber drei oder vier Osazonen. Eins dieser Producte hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{22}N_4O_4$, ist also das normale Osazon einer Zuckerart $C_6H_{12}O_6$.

Für die Darstellung des Formosazons wurde sowohl die nach Loew gereinigte Formose wie das Rohproduct, welches durch Einwirkung von Kalk auf Formaldehyd entsteht, direct verwandt. Das Resultat war in beiden Fällen dasselbe. Erhitzt man eine nicht zu verdünnte Formoselösung (5—10 pCt.) mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsauerm Natron einige Stunden auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein dunkles Oel ab. Seine Menge vermehrt sich beim Erkalten beträchtlich und das Product erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Dasselbe wurde filtrirt, mit Wasser gewaschen, auf Thontellern flüchtig getrocknet und dann mehrmals mit kaltem Benzol sorgfältig ausgelaugt. Dabei bleibt ein gelbes grösstentheils krystallinisches Pulver zurück, welches ungefähr zwischen 100—110° schmilzt. Dasselbe ist ein Gemenge verschiedener Körper, welche sich durch ihre Löslichkeit in Aether und Essigäther unterscheiden. Den leichtlöslichen Theil habe ich in annähernd reinem Zustande erhalten. Ich

¹⁾ Compt. rend. 53, 145.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 33, 321.

will dafür den Namen Phenylformosazon beibehalten. Zur Isolirung desselben wird das oben erwähnte rohe Formosazon, nachdem es mit Benzol behandelt ist, zunächst mit ziemlich viel Aether ausgeschüttelt. Dabei geht ein beträchtlicher Theil des Formosazons in Lösung. Der Rückstand wird in heissem Essigäther gelöst; aus der concentrirten Lösung fällt bei längerem Stehen das schwer lösliche Product heraus, während Formosazon in der Mutterlauge bleibt.

Beim Verdampfen der ätherischen oder Essigäther-Mutterlauge bleibt das Formosazon als dunkles, bald erstarrendes Oel zurück. Dasselbe wird mit der 300fachen Menge Wasser ausgekocht. Das Filtrat scheidet beim Erkalten das Formosazon in sehr feinen gelben Nadeln ab. Im Vacuum getrocknet, haben dieselben die Zusammensetzung $C_{18}H_{22}N_4O_4$.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4O_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	60.33	60.34	60.09	60.42 pCt.
H	6.15	6.29	6.27	6.31 »
N	15.64	15.88	15.84	— »

Die Präparate stammen von verschiedenen Darstellungen her, No. II war nochmals aus heissem Benzol umkrystallisirt und ebenfalls im Vacuum getrocknet. Das Product fängt gegen 130° an zu sintern und schmilzt vollständig gegen 144° . Es ist demnach noch keine ganz einheitliche Substanz. Ich zweifle aber doch nicht daran, dass die oben angegebene Formel dem Haupttheil des Gemenges zugehört, vielleicht ist das Schwanken des Schmelzpunktes nur durch die Beimischung einer isomeren Verbindung bedingt. Das Phenylformosazon ist in heissem Wasser verhältnissmässig leicht löslich. Von Alkohol und Essigäther wird es sehr leicht, von heissem Benzol viel schwerer gelöst.

Der in Aether und Essigäther schwer lösliche Theil des rohen Osazons kann jedenfalls viel weniger als einheitlicher Körper betrachtet werden. Durch öfteres Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt bis gegen 200° . Wahrscheinlich liegt hier ein Gemenge von verschiedenen Osazonen vor.

Die Analysen des Products ergaben Zahlen, welche ungefähr in der Mitte zwischen den Werthen liegen, welche sich für die Formeln $C_{17}H_{20}N_4O_3$ und $C_{13}H_{22}N_4O_4$ berechnen.

	Ber. für $C_{17}H_{20}N_4O_3$	Ber. für $C_{13}H_{22}N_4O_4$	Gefunden	
			I.	II.
C	62.2	60.33	61.01	61.10 pCt.
H	6.1	6.15	6.33	6.26 »
N	17.1	15.64	16.5	— »

Das Product ist in Essigäther schwer, in Alkohol etwas leichter löslich.

Endlich habe ich noch ein drittes Osazon beobachtet, welches durch seinen Schmelzpunkt, der über 204° liegt und durch seine sehr geringe Löslichkeit in heissem Alkohol an das Phenylglukosazon und an das α -Phenylakrosazon erinnert. Dasselbe ist in dem rohen Formosazon nur in geringer Menge enthalten. Es bleibt beim Auskochen des Rohproductes mit Wasser zurück und wird durch Auskochen mit kleinen Mengen heissen Alkohols von den leichter löslichen Producten getrennt. Ganz rein habe ich diesen Körper nicht erhalten. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass die sogenannte Formose ein Gemenge von wenigstens drei, wahrscheinlich aber noch mehr Aldehyd- oder Ketonalkoholen ist, dass ferner von diesen Producten eines die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ besitzt und gerade so wie die Zuckerarten ein normales Osazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$ liefert. Will man den Namen Formose überhaupt beibehalten, so wird man ihn zweckmässig für diesen letzteren in die Klasse der Zuckerarten gehörigen Körper gebrauchen.

Derselbe ist übrigens auch enthalten in dem Methylenitan von Butlerow. Aus dem letzteren entsteht ein Osazon, welches im Wesentlichen dieselben Eigenschaften besitzt, wie das Product aus Formose. Durch Krystallisation wurde daraus der leicht lösliche Bestandtheil, welcher oben als Formosazon bezeichnet wurde, isolirt. Die neueste Angabe von O. Loew¹⁾, dass das Methylenitan kein Osazon liefere und mithin von der Formose ganz verschieden sein müsse, ist hiernach zu berichtigen.

Butlerow gehört also unstreitig die Ehre, aus dem Para-Formaldehyd durch Kalkwasser den ersten der Zuckerklasse angehörigen Körper synthetisch bereitet zu haben. Es gelang ihm aber nicht, das Product rein darzustellen. Sein Methylenitan ist, wie Loew mit Recht hervorhebt, ein Gemenge verschiedener Körper. Die Formose von Loew ist unstreitig schon ein viel reineres Product, und durch die verbesserte Darstellung des Formaldehyds sowie durch die glückliche Abänderung der Condensationsbedingungen hat Hr. Loew sich ebenso unzweifelhafte Verdienste um die Förderung dieser interessanten Synthese erworben. Aber auch seine Formose ist ein Gemenge, dessen Zerlegung in seine Bestandtheile nach dem augenblicklichen Stande unserer Kenntnisse nur mit Hilfe der Osazone möglich scheint. Aus den letzteren aber die Zuckerarten zu regeneriren, ist eine so mühselige Arbeit, dass ich es nicht gewagt habe, dieselbe zu unternehmen.

Bei der Ausführung dieser Versuche bin ich von Hrn. Dr. Rahnenführer auf's Eifrigste unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 37, 205.