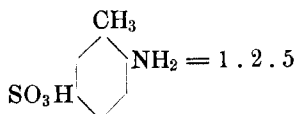


Es bestätigt diese Chinonbildung, welche bekanntlich bei der Sulfanilsäure auch leicht auftritt, die von Neville und Winther<sup>1)</sup> aufgestellte Formel:



da das entwickelte Chinon Toluchinon ist, somit die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe zur  $\text{NH}_2$ -Gruppe die Stellung 1—4 einnimmt.

Reichenberg, Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule, 23. Mai.

### 327. Emil Fischer und Josef Hirschberger: Ueber Mannose.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. Mai.)

Bei der Oxydation des Mannits mit Salpetersäure entsteht neben Lävulose ein Product, welches mit Phenylhydrazin schon in der Kälte eine schwer lösliche Verbindung liefert; die letztere besitzt die Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ <sup>2)</sup> und ist also isomer mit dem Dextrosephenylhydrazon. Die nähere Untersuchung hat ergeben, dass die Verbindung das Phenylhydrazon eines neuen Zuckers ist, welcher sich auf's engste an die Dextrose und Lävulose anschliesst. Derselbe kann aus der Hydrazinverbindung durch Spaltung mit Säuren leicht gewonnen werden. Er reducirt die Fehling'sche Lösung, gährt mit Hefe, dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, liefert mit Phenylhydrazin in wässriger Lösung wieder das schwer lösliche Hydrazon, verwandelt sich beim längeren Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin in das Osazon  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$  und wird endlich durch Natriumamalgam leicht wieder zu Mannit reducirt. Nach den Analysen des Hydrazons und Osazons besitzt er die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Wir nennen die neue Zuckerart Mannose. Sie bildet einen Bestandtheil der sogenannten Mannitose von Gorup-Besanez, welche nach der Beobachtung von Dafert ein Gemenge von Lävulose mit anderen reducirenden Producten ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1946.

<sup>2)</sup> E. Fischer, diese Berichte XX, 832.

### Mannosephenylhydrazon.

200 g Mannit werden in 1300 ccm Wasser gelöst, mit 650 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 versetzt und 8 Stunden auf 42° erwärmt. Die grüngefärbte Flüssigkeit bleibt dann 1---2 Tage stehen, bis der grösste Theil der salpetrigen Säure verschwunden ist. Jetzt wird die Hauptmenge der Salpetersäure mit Natronlauge abgestumpft und dann der Rest der salpetrigen Säure durch Zusatz von etwa 30 g Harnstoff vollständig zerstört. Wenn die Stickstoffentwicklung beendet ist, neutralisirt man vollends mit Natronlauge in der Kälte und fügt dann zu der Flüssigkeit eine Lösung von 100 g Phenylhydrazin in stark verdünnter Essigsäure. Bei Zimmertemperatur beginnt schon nach einigen Minuten die Abscheidung eines gelben krystallinischen Niederschlages, welcher nach  $\frac{1}{2}$  Stunde filtrirt und mit Wasser gewaschen wird. Derselbe enthält das Mannosephenylhydrazon. Das stark gepresste Rohproduct wird zunächst mit warmem Aceton ausgelaugt, wobei die gefärbten Producte völlig in die braunrothe Mutterlauge übergehen, während das Hydrazon als fast weisse Krystallmasse zurückbleibt. Dasselbe wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und bildet dann ganz schwach gelbliche, feine prismatische Krystalle. Die Ausbeute schwankt zwischen 10 — 15 pCt. des angewandten Mannits.

Das Mannosephenylhydrazon löst sich beim längeren Kochen in 80—100 Theilen Wasser und fällt beim Erkalten zum grössten Theil wieder heraus. In absolutem Alkohol und Aceton ist es sehr viel schwerer löslich, von Aether und Benzol wird es nur spurenweise aufgenommen.

Es schmilzt unter Zersetzung. Der Schmelzpunkt, der früher zu 188° angegeben wurde, liegt bei der ganz reinen Substanz etwas höher. Er ist aber nicht völlig constant, sondern schwankt je nach der Art des Erhitzens zwischen 195 und 200°.

Das Hydrazon reduzirt die Fehling'sche Lösung beim Erwärmen sehr stark. Seine Lösung in verdünnter Salzsäure dreht das polarisirte Licht nach links. Durch concentrirte Mineralsäuren wird es schon in der Kälte gespalten in Phenylhydrazin und Mannose.

### Mannose.

Das Mannosephenylhydrazon löst sich in der 4 fachen Menge Salzsäure vom specifischen Gewichte 1.19, welche in einer Mischung von Eis und Salz gekühlt ist, sofort mit rother Farbe und nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin. Nach einer Viertel Stunde wird die stets kalt gehaltene Masse auf der Saugpumpe filtrirt. Die rothe Mutterlauge scheidet beim nochmaligen Abkühlen in der Kältemischung eine weitere aber

viel kleinere Menge von salzsaurem Phenylhydrazin ab. Die wieder filtrirte Flüssigkeit wird jetzt mit der doppelten Menge eiskalten Wassers verdünnt und mit Bleicarbonat neutralisirt. Das gelbrothe Filtrat enthält neben Mannose noch Bleichlorid und salzsaures Phenylhydrazin. Zur Entfernung des letzteren versetzt man mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction und extrahirt sofort mit Aether, welcher das Phenylhydrazin und den grössten Theil der gefärbten Producte aufnimmt. Die vom Aether getrennte, hellgelbe wässrige Lösung wird mit Kohlensäure behandelt, filtrirt und durch Verdampfen im Vacuum auf etwa  $\frac{1}{3}$  Volumen concentrirt. Das in Lösung befindliche Baryumchlorid entfernt man jetzt zweckmässig durch Schütteln mit Silbersulfat, fällt aus dem Filtrate die geringe Menge des gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff, verdunstet nach dem Filtriren den Ueberschuss an Schwefelwasserstoff durch gelindes Erwärmen im Vacuum und behandelt endlich die Lösung mit frisch gefälltem Baryumcarbonat.

Das Filtrat hinterlässt beim Eindampfen im Vacuum die Mannose als schwach gefärbten Syrup, welcher mit absolutem Alkohol aufgenommen und durch absoluten Aether gefällt wurde.

Die so gewonnene Mannose war frei von Blei, Baryum, Schwefelsäure und Chlor und enthielt nur Spuren von Asche. Sie bildet einen hellgelben Syrup, welchen wir bisher noch nicht krystallisirt erhielten. Derselbe zeigt alle Eigenschaften der Glucosen. Er schmeckt süss, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, bräunt sich beim Erhitzen unter Verbreitung von Caramelgeruch. Er reducirt die Fehling'sche Lösung in der Wärme sehr stark. Mit Alkalien erwärmt, färbt er sich erst gelb, dann braun; mit 20procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade behandelt, liefert er nach einiger Zeit reichliche Mengen von Huminsubstanzen; ob dabei Lävulinsäure gebildet wird, konnten wir aus Mangel an Material nicht feststellen.

Die wässrige Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, aber viel schwächer als die Dextrose. Die genaue Bestimmung des Drehungsvermögens wird erst möglich werden, wenn es gelingt, die Mannose in krystallisirter Form darzustellen.

Durch Bierhefe wird der Zucker auch in stark verdünnter wässriger Lösung bei Zimmertemperatur nach etwa 1 Stunde in lebhaftes Gährung versetzt.

Durch alle diese Eigenschaften ist die Mannose der Dextrose so nahe verwandt, dass sie wohl damit verwechselt werden kann. Sehr leicht wird dagegen ihre Erkennung durch das höchst charakteristische Phenylhydrazon. Versetzt man ihre kalte wässrige Lösung mit der essigsauren Lösung von Phenylhydrazin oder dem Gemisch von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat, so fällt nach wenigen Minuten das Hydrazon als nahezu farblos, krystallinischer Niederschlag aus, welcher aus heissem Wasser in den charakteristischen

Prismen krystallisirt. Keine der bekannten Zuckerarten zeigt ein ähnliches Verhalten; denn sie liefern alle in Wasser leicht lösliche Hydrazone.

Dass die Mannose zum Mannit in einfacher Beziehung steht, beweist nicht allein ihre Bildung, sondern auch ihre Rückverwandlung in den Alkohol.

#### Mannit aus Mannose.

Schüttelt man eine 10procentige Lösung des Zuckers mit 2procentigem Natriumamalgam, so wird anfangs der Wasserstoff fast vollständig absorbiert. Es ist zweckmässig, das Alkali von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure zu neutralisiren. Die Reduction war bei öfterem Schütteln nach 8 Stunden beendet. Die mit Schwefelsäure genau neutralisirte Lösung wurde stark concentrirt, vom abgeschiedenen Natriumsulfat heiss filtrirt, dann in heissen absoluten Alkohol eingegossen und das Filtrat verdampft. Es blieb dabei ein schwachbraun gefärbter Syrup, der auf Zusatz von Alkohol sofort krystallisirte. Die Krystallmasse wurde in wenig Wasser gelöst; nach Zusatz von Alkohol schieden sich langsam die feinen Nadeln von Mannit ab, welche bei  $165^{\circ}$  schmolzen und folgende Zahlen gaben:

0.2310 g gaben 0.1602 g Wasser und 0.3327 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{14}O_6$
C	39.35	39.56 pCt.
H	7.71	7.69 >

Wir haben den Versuch nur mit wenigen Grammen ausgeführt und die Leichtigkeit, mit welcher der reine Mannit isolirt werden konnte, zeigt, dass die Reduction der Mannose sehr viel glatter von statten geht als die der Dextrose.

#### Phenylmannosazon.

Wenn die Mannose ebenso wie die anderen Glucosen ein Aldehyd- oder Ketonalkohol ist, so musste aus ihrem Hydranon durch die weitere Wirkung des Phenylhydrazins ein Osazon entstehen. Das ist in der That der Fall; nur wird hier die Operation etwas erschwert durch die geringe Löslichkeit des Hydrazons.

Erhitzt man aber 1 Theil desselben mit 3 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin und 4 Theilen Natriumacetat in 80 Theilen Wasser 4—5 Stunden in geschlossenen Gefässen auf  $100-105^{\circ}$ , so ist die Flüssigkeit erfüllt von gelben Nadeln des Osazons, dessen Menge ungefähr  $\frac{2}{3}$  des angewandten Hydrazons beträgt. Das Product wird filtrirt, mit heissem Wasser gewaschen und aus absolutem Alkohol unkrystallisirt.

Für die Analyse wurde es im Vacuum getrocknet.

0.2191 g gaben 0.1259 g Wasser und 0.4842 g Kohlensäure.

0.1131 g gaben 15.8 ccm Stickstoff bei  $23^{\circ}$  C. und 758 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_4$
C	60.29	60.33 pCt.
H	6.34	6.15 »
N	15.70	15.64 »

Das Mannosazon scheidet sich aus Alkohol in mikroskopisch feinen gelben Nadeln ab, welche meist zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind.

Es unterscheidet sich von dem Phenylglucosazon durch den etwas höheren Schmelzpunkt, welcher bei  $210^{\circ}$  liegt, und die beträchtlich grössere Löslichkeit in Aceton.

Da die Mannose ebenso wie Dextrose und Lävulose der Mannitreihe angehört, so halten wir es für wahrscheinlich, dass sie mit jenen structurisomer ist und die Constitution



besitzt. Wir werden diese Vermuthung durch die Addition von Blausäure und die Umwandlung in Fettsäure nach dem Verfahren von Kiliani prüfen.

Man darf ferner erwarten, der Mannose, welche so leicht aus dem Mannit entsteht, auch im Pflanzenreiche zu begegnen: Bisher haben wir nur Honig und Traubensaft mit Hilfe von Phenylhydrazin auf Gehalt an Mannose geprüft. Das Resultat war negativ. Wir werden aber diese Versuche fortsetzen und namentlich auch auf die Zersetzungsproducte der complicirteren Zuckerarten durch Säuren ausdehnen.

### 328. Gustav von Brüning: Ueber Methylhydrazin.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. Mai.)

Zur Darstellung der primären Hydrazine der Fettreihe hat Emil Fischer die substituirten Harnstoffe benutzt. Aus dem Nitrosodiäthylharnstoff erhielt er durch Reduction und spätere Spaltung mit Säuren das Aethylhydrazin. Der Versuch, auf dem gleichen Wege aus dem Dimethylharnstoff das Methylhydrazin darzustellen, ist bisher nicht ausgeführt worden, weil die Beschaffung des Ausgangsmaterials zu schwierig ist. Durch die Methode von A. W. Hofmann ist nun der Monomethylharnstoff ein leicht zugängliches Product geworden und ich habe deshalb auf Veranlassung von Hrn. Prof. Emil Fischer diesen Harnstoff für die Bereitung des Methylhydrazins benutzt.