

Ber. für $C_{20}H_{11}NSO_2$	Gefunden
S 9.74	10.31 pCt.
N 4.27	4.49 »

Mit starker Salzsäure auf 220—230° erhitzt, zerfällt die Verbindung unter theilweise weiter gehender Zersetzung wieder in Aethenylamidonaphtylmercaptan und Phtalsäure.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

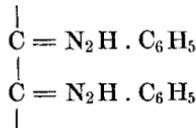
485. Emil Fischer: Ueber die Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten. IV.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Während die Phenylhydrazone der Zuckerarten durch starke Säuren in der Kälte leicht in ihre Componenten zerlegt werden können¹⁾, ist die Rückverwandlung der Osazone in Zucker ein ebenso schwieriges wie interessantes Problem. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure lassen sich dieselben²⁾ allerdings in Aminbasen verwandeln, welche durch Behandlung mit salpetriger Säure in Zucker übergehen. Aber das Verfahren hat bisher nur bei dem Phenylglucosazon befriedigende Resultate geliefert; bei dem α -Akrosazon führte dasselbe auch noch zum Ziele; aber die Ausbeute an Akrosamin³⁾ ist hier schon so schlecht, dass wir darauf verzichten mussten, grössere Mengen von Akrose auf diesem Wege darzustellen.

Bessere Erfolge verspricht folgende Methode: Durch kalte rauchende Salzsäure werden die Osazone aller Zuckerarten mit dunkelrother Farbe gelöst und nach einiger Zeit unter Abspaltung von salzsaurem Phenylhydrazin zerlegt. Die Osazongruppe



wird dabei in die Gruppe $-CO \cdot CO-$ verwandelt. So entsteht aus dem Phenylglucosazon ein Product, welches nach seinen Reactionen die Constitution $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO \cdot COH$ besitzt.

¹⁾ Vgl. diese Berichte XX, 2569 und XXI, 1805.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1920 und XX, 2569.

³⁾ Diese Berichte XX, 2573.

Dasselbe kann als Oxydationsproduct der Dextrose und der Levulose betrachtet werden. Ich bezeichne es deshalb als Oxyglucose. Analoge Producte entstehen aus den Osazonen aller übrigen Zuckerarten. Näher untersucht wurde vorläufig nur noch die aus Lactosazon entstehende Oxy lactose.

Oxyglucose.

Verreibt man Phenylglucosazon mit der 10 fachen Menge eiskalter rauchender Salzsäure, so löst es sich langsam zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, aus welcher sich nach kurzer Zeit salzsaures Phenylhydrazin abscheidet. Bei einer Temperatur von $5-10^{\circ}$ ist die Reaction nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden beendet. Der schmutzig braune Niederschlag wird jetzt auf Glaswolle mit der Pumpe filtrirt und mit wenig starker Salzsäure nachgewaschen. Das dunkle Filtrat enthält die Oxyglucose. Dasselbe wird mit der dreifachen Menge kaltem Wasser verdünnt, mit Bleicarbonat neutralisirt und das gelbrothe Filtrat mit Thierkohle in der Wärme behandelt. Versetzt man jetzt die farblose Lösung mit überschüssigem Barytwasser, so fällt die Bleiverbindung der Oxyglucose mit überschüssigem Bleihydroxyd als amorpher, schwach gelb gefärbter Niederschlag aus. Derselbe wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die überschüssige Schwefelsäure durch Baryumcarbonat entfernt. Das Filtrat hinterlässt beim Verdampfen im Vakuum die Oxyglucose als Syrup. Derselbe reducirt beim Kochen die Fehling'sche Lösung, wird durch concentrirtes Barytwasser oder basisch essigsäures Blei gefällt, gährt nicht mit Bierhefe und unterscheidet sich von dem Traubenzucker ausserdem durch sein Verhalten gegen Phenylhydrazin. Versetzt man nämlich seine wässrige Lösung mit essigsäurem Phenylhydrazin, so beginnt schon in der Kälte nach einigen Minuten die Abscheidung von Phenylglucosazon; in kürzester Zeit vollzieht sich dieselbe, wenn man auf $50-60^{\circ}$ erwärmt und das abgeschiedene Glucosazon ist fast chemisch rein. Die Oxyglucose verhält sich also genau so wie das Glyoxal oder die Diketone, welche sämmtlich mit dem Phenylhydrazin schon in kalter Lösung die Osazone bilden, während die Oxyaldehyde oder Oxyketone erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade oder in der Kälte nach tagelangem Stehen diese Umwandlung erfahren.

Die Spaltung des Phenylglucosazons in Phenylhydrazin und Oxyglucose verläuft ziemlich glatt. Die Menge der letzteren wurde durch Rückverwandlung in Osazon bestimmt. Sie betrug danach 30 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Oxy lactose.

Phenyllactosazon löst sich schon in der fünffachen Menge rauchender Salzsäure, wenn es damit sorgfältig zusammengerieben wird, zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche ebenfalls nach einiger Zeit

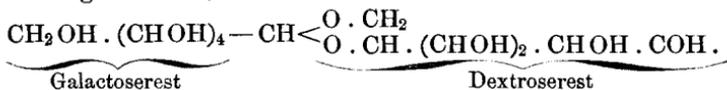
salzsaures Phenylhydrazin abscheidet. Der dunkle Niederschlag wurde auch hier nach 1½ Stunden filtrirt, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Bleicarbonat neutralisirt und das Filtrat mit Thierkohle entfärbt.

Aus dieser Lösung wurde bisher die Oxy lactose nicht isolirt; aber ihre Existenz wird durch folgende Reaction zweifellos bewiesen. Die Flüssigkeit giebt mit essigsauerm Phenylhydrazin in der Kälte schon nach 5—10 Minuten einen Niederschlag von Phenyllactosazon, was der Milchzucker auch bei tagelangem Stehen unter denselben Bedingungen nicht thut. Rasch und vollständig erfolgt die Bildung des Osazons bei kurzem Erwärmen auf 60—70°, wobei aber das in heissem Wasser lösliche Osazon erst beim Erkalten auskrystallisirt.

Aehnlich den Saccharosen wird die Oxy lactose durch Erwärmen mit Säuren invertirt und liefert dabei als Spaltungsproducte Oxyglucose und Galactose, wie folgender Versuch beweist.

Die oben erwähnte Lösung der Oxy lactose wurde mit soviel starker Salzsäure versetzt, dass die Gesamtmflüssigkeit 4 pCt. freie Säure enthielt und dann 1½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die mit Soda neutralisirte Lösung gab jetzt auf Zusatz von essigsauerm Phenylhydrazin schon in der Kälte einen reichlichen Niederschlag von Phenylglucosazon. Um dasselbe völlig auszufällen, wurde die Lösung 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgekühlt und filtrirt. Das Filtrat gab jetzt beim weiteren 1 stündigen Erwärmen auf dem Wasserbade einen reichlichen Niederschlag von Galactosazon.

Dieses Resultat lässt sich für die Aufklärung der Constitution des Milchzuckers verwerthen. Der letztere ist bekanntlich das Anhydrid von 1 Molekül Dextrose und 1 Molekül Galactose. Er enthält nur einmal die Gruppe COH—CHOH—. Durch die Wirkung des Phenylhydrazins wird diese in die Osazongruppe verwandelt und in der Oxy lactose ist die entsprechende Gruppe COH—CO— vorhanden; da nun aus der letzteren durch die Inversion Oxyglucose entsteht, so muss in dem Milchzucker die Gruppe COH—CHOH— des Dextrose-moleküls unverändert sein, während die Aldehydgruppe der Galactose durch die Anhydridbildung verändert ist. Ueber die Art dieser Anhydridbildung in den Saccharosen sind verschiedene Hypothesen aufgestellt, welche mir wenig wahrscheinlich vorkommen. Ich bin vielmehr der Meinung, dass der Milchzucker dem Methylal zu vergleichen ist, dass also die Aldehydgruppe der Galactose mit zwei Alkoholgruppen der Dextrose unter Wasseraustritt zur Gruppe $\text{CH} < \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{C} \\ \text{O} \cdot \text{C} \end{matrix}$ zusammengetreten ist, wie es z. B. die Formel



ausdrückt.

Wegen Mangel an entscheidenden Thatsachen halte ich es aber auch für möglich, dass an Stelle der endständigen Hydroxyle die beiden in Klammer gesetzten Carbinolgruppen der Dextrose an der Anhydridbildung betheiligt ist.

Eine ähnliche Constitution besitzt nach meiner Ansicht die Maltose, welche das Anhydrid von zwei Molekülen Dextrose ist und sich gegen Phenylhydrazin gerade so wie der Milchzucker verhält.

Nach den vorstehenden Betrachtungen ist der Milchzucker ein Aldehyd; man darf deshalb erwarten, dass er durch vorsichtige Oxydation in die zugehörige Säure $C_{12}H_{22}O_{12}$ verwandelt werden kann.

In der That wird derselbe durch Brom in kalter wässriger Lösung bei mehrtägigem Stehen verändert und liefert dabei eine neue syrupöse Säure, welche ich weiter untersuchen werde.

Bei der Anstellung dieser Versuche bin ich von Hrn. Dr. Rahnenführer unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

486. Emil Fischer und Julius Tafel: Oxydation des Glycerins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Für die Umwandlung des Glycerins in Glycerose benutzten wir zuerst Salpetersäure und später Brom und Soda. Beide Methoden haben den Nachtheil, dass das Oxydationsprodukt nur in Form von Glycerosazon von den unorganischen Verbindungen getrennt werden kann. Die Oxydation mit Platinmohr, welches Grimaux anwandte, bietet ähnliche Schwierigkeiten. Abgesehen von der Kostspieligkeit des Verfahrens ist der Process schwer zu reguliren. Neben Glycerose entstehen Säuren und andere Produkte; eine beträchtliche Menge von Glycerin bleibt unverändert, kurzum die Isolirung von Glycerose ist auch bei dieser Methode gewiss keine leichte Aufgabe. Dagegen haben wir in der Wechselwirkung zwischen Bleiglycerat und trockenem Brom ein Verfahren gefunden, welches fast reine Glycerose in befriedigender Ausbeute liefert.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

