

19. Emil Fischer: Ueber die Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten. V.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Wie in der letzten Mittheilung¹⁾ beschrieben ist, werden die Osazone der Zuckerarten durch starke Salzsäure gespalten in Phenylhydrazin und die bisher unbekanntenen Oxydationsproducte der Zucker, welche die Gruppe $\text{COH} \cdot \text{CO} \cdot$ enthalten.

Aus dem Phenylglucosazon entsteht so eine Verbindung
 $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COH}$.

Die weitere Untersuchung derselben hat die Richtigkeit dieser Formel bestätigt.

Ich habe die Verbindung früher einfach als Oxyglucose bezeichnet; es scheint mir aber jetzt zweckmässiger, für diese Körperklasse, welche voraussichtlich für das Studium der Zucker vielfach benutzt werden wird, einen besonderen Namen »Osone« zu wählen.

Die bei der Bezeichnung der Zucker gebräuchliche Endung »ose« braucht dann nur in »oson« abgeändert zu werden. Die aus Traubenzucker (Glucose) entstehende Verbindung erhält also den Namen Glucoson.

Das Glucoson verhält sich gegen primäre und secundäre Hydrazine und gegen die aromatischen *o*-Diamine genau so wie das Glyoxal. Ferner wird es durch Zinkstaub und Essigsäure leicht reducirt und liefert dabei vorzugsweise Lävulose.

Diese Methode bietet einen neuen und vielversprechenden Weg, um aus den Osazonen die Zuckerarten zu regenerieren.

Sie ist in dieser Gruppe allgemein anwendbar. Ich habe sie geprüft bei dem Glucosazon, Galactosazon, Sorbosazon, Lactosazon, Maltosazon, α - und β -Acrosazon, Formosazon, Arabinosazon und dem Osazon des Isodulcits. In allen Fällen gelingt die Spaltung mit Salzsäure leicht. Die Versuchsbedingungen sind bei dem Glucoson später beschrieben.

Grössere Schwierigkeiten bieten die sauerstoffärmeren Osazone, das Erythrosazon und Glycerosazon. Dieselben werden von concentrirter Salzsäure zunächst in die Hydrochlorate verwandelt. Die letzteren zersetzen sich beim Erwärmen mit der Säure leicht. Aber dabei wird kein Phenylhydrazin abgespalten, sondern die Reaction verläuft in einer anderen, bisher nicht näher untersuchten Weise.

Dasselbe gilt von dem Glyoxalphenylosazon, welches selbst von kochender concentrirter Salzsäure nur langsam zersetzt wird. Noch

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2631.

beständiger sind die Osazone der Ketonsäuren. So wird das Derivat der Dioxyweinsäure (Tartrazin) selbst von kochender Salzsäure gar nicht angegriffen.

Die vorliegende Spaltung der Osazone ist also offenbar abhängig von dem gesammten Sauerstoffgehalt des Moleküls, wobei aber das Carboxyl gerade den entgegengesetzten Einfluss ausübt, wie das Hydroxyl.

Glucoson.

Für die Darstellung der Verbindung wurde folgendes Verfahren ausgemittelt, dessen peinliche Befolgung für die Gewinnung eines reinen Productes nothwendig ist.

10 g feingepulvertes Phenylglucosazon werden in 100 g concentrirte Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) bei gewöhnlicher Temperatur einge- tragen. Beim Schütteln löst sich ein Theil mit dunkelrother Farbe, während der Rest sich in das schwerlösliche, dunkelroth gefärbte Hydrochlorat verwandelt. Man erwärmt jetzt rasch auf 40°, wobei eine klare dunkelrothe Lösung entsteht. Dieselbe wird 1 Minute auf derselben Temperatur gehalten und dann auf 25° abgekühlt. Bei dieser Temperatur lässt man zur Vollendung der Reaction 5—10 Minuten stehen, bis eine Probe sich in viel Wasser bis auf einige dunkle Flocken klar löst. Während dieser Zeit ist die Farbe der Flüssigkeit von dunkelroth in dunkelbraun umgeschlagen und zugleich hat sich eine grosse Menge von salzsaurem Phenylhydrazin abgeschieden. Um das letztere möglichst vollständig zu entfernen, kühlt man durch eine Kältemischung und filtrirt nach $\frac{1}{4}$ Stunde über Glaswolle auf der Saugpumpe. Der Rückstand wird mit wenig concentrirter Salzsäure nachgewaschen und das Filtrat mit 1 L Wasser verdünnt. Diese Lösung wird jetzt bei gewöhnlicher Temperatur mit angeschlammtem Bleiweiss versetzt, bis die Reaction gerade neutral ist und sofort auf der Pumpe filtrirt. Da der grösste Theil der gefärbten Producte durch die Bleisalze niedergerissen wird, so ist das Filtrat nur noch gelbroth.

In dieser Lösung wurde durch Füllen mit Phenylhydrazin der Gehalt an Glucoson bestimmt. Derselbe betrug 2.5 g oder 50 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Für die Isolirung des Glucosons benutzt man die Unlöslichkeit seiner Bleiverbindung.

Man lässt zu dem Zweck in die auf 0° abgekühlte, stark bewegte Flüssigkeit kaltes Barytwasser eintropfen, bis die Farbe in gelb umschlägt und die Lösung auch nach 15 Minuten noch eine deutliche alkalische Reaction zeigt. Hierbei fällt das Glucoson nahezu vollständig mit dem Bleihydroxyd als wenig gefärbter Niederschlag aus. Derselbe wird zunächst auf einem Faltenfilter filtrirt, dann auf ein Saugfilter

übergespült und völlig ausgewaschen. Wenn die Fällung mit Baryt richtig ausgeführt ist, so enthält der Niederschlag kein Chlor. Der noch feuchte Niederschlag wird jetzt mit etwa 60 ccm Wasser und einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure geschüttelt; 2—3 g concentrirte Schwefelsäure, vorher mit etwas Wasser verdünnt, genügen. Die völlige Zersetzung der Bleiverbindung erkennt man leicht an der äusseren Form des Niederschlages und an der bleibenden, stark sauren Reaction der Lösung. Enthält dieselbe Chlor, so muss dieses durch Silbercarbonat entfernt werden.

Die überschüssige Schwefelsäure wird jetzt ohne vorhergehende Filtration durch Zusatz von angeschlammtem reinem kohlensaurem Baryt entfernt, dann die neutral reagirende Flüssigkeit bis zur völligen Entfärbung mit gewaschener Thierkohle geschüttelt und filtrirt. Dampft man die farblose Lösung im Vacuum auf die Hälfte ein, so fällt der als Bicarbonat gelöste Baryt heraus, und die abermals filtrirte Flüssigkeit enthält jetzt neben Glucoson nur noch kleine Mengen von Barytsalzen. Dieselbe kann für die meisten später beschriebenen Operationen direct verwandt werden. Will man das Glucoson isoliren, so verdampft man im Vacuum auf dem Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur bis zum Syrup und nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf. Die abermals im Vacuum verdampfte Lösung hinterlässt jetzt das Glucoson als fast farblosen Syrup, welcher nahezu aschenfrei ist und in der Kälte zu einer festen Masse erstarrt. Krystallisirt habe ich das Product bisher nicht erhalten. Dasselbe löst sich in absolutem Alkohol bei längerem Kochen in grosser Menge und wird daraus durch Aether in weissen amorphen Flocken gefällt.

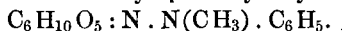
Das Glucoson dreht in wässriger Lösung das polarisirte Licht nur schwach nach links. Es reducirt beim Kochen die Fehling'sche Lösung recht stark; mit Bierhefe gährt es nicht. Von Alkalien und alkalischen Erden wird es selbst in sehr verdünnter, kalter Lösung im Laufe von einigen Stunden völlig verändert. Nach Analogie mit dem Glyoxal sollte man bei dieser Reaction die Entstehung von Gluconsäure erwarten.

Verwendet man für die Umwandlung Kalkwasser, so erhält man neben einer unlöslichen Kalkverbindung ein leicht lösliches Salz, welches vielleicht gluconsaurer Kalk ist; aber dasselbe ist verunreinigt durch eine stark reducirende Substanz, und ich habe es infolgedessen bisher nicht krystallisirt erhalten.

Das Glucoson verbindet sich ähnlich den Zuckerarten leicht mit Blausäure. Erwärmt man beide Körper in sehr concentrirter wässriger Lösung 1—2 Tage auf 50°, so erstarrt die Masse durch Abscheidung von feinen, wenig gefärbten Krystallen. Das Product bedarf der weiteren Untersuchung.

Besonders leicht reagirt das Glucoson mit den Hydrazinen. Seine wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von essigsauerm Phenylhydrazin schon in der Kälte nach einigen Minuten Phenylglucosazon ab. Momentan erfolgt die Bildung des letzteren beim Erwärmen auf etwa 60°. Wie schon erwähnt, lässt sich diese Reaction zur Bestimmung des Glucosons, auch in verdünnter wässriger Lösung, selbst bei Anwesenheit von anorganischen Salzen benutzen. Man versetzt zu dem Zwecke die Lösung mit einem Ueberschuss von essigsauerm Phenylhydrazin¹⁾ und erwärmt eine Viertelstunde auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird das Phenylglucosazon auf der Saugpumpe filtrirt, erst mit Wasser, dann mit wenig kaltem Alkohol und zum Schluss mit Aether gewaschen, auf dem Wasserbade getrocknet und gewogen. Fast ebenso leicht verbindet sich das Glucoson mit den secundären Hydrazinen, z. B. dem Methylphenylhydrazin. Je nach den Bedingungen erhält man hierbei das Hydrazon oder das Osazon.

Glucosonmethylphenylhydrazon,



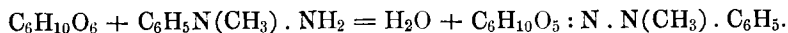
Versetzt man eine kalte Lösung von 1 Theil Glucoson in etwa 10 Theilen absolutem Alkohol mit 1 Theil Methylphenylhydrazin, so beginnt schon nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde die Abscheidung von schwach gelb gefärbten Krystallen. Dieselben werden nach einigen Stunden filtrirt, mit Aether gewaschen und aus nicht zu viel heissem Alkohol umkrystallisirt. Für die Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

| | Ber. für $(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5)$ | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 55.31 | 55.03 pCt. |
| H | 6.38 | 6.65 » |

Die Verbindung schmilzt beim raschen Erhitzen bei 171° zu einer gelben Flüssigkeit, welche sich aber rasch dunkel färbt und unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt. In heissem Wasser ist sie ebenfalls leicht löslich und krystallisirt daraus gerade wie aus Alkohol,

¹⁾ Zum Nachweis der Aldehyde, Ketone oder der Zuckerarten habe ich früher eine Mischung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat empfohlen, weil die käufliche Base damals nicht rein war. Jetzt ist das Präparat des Handels so gut, dass es sich in verdünnter Essigsäure klar und farblos löst. Seitdem verwende ich stets eine Mischung, welche aus gleichen Volumen Phenylhydrazin und 50procentiger Essigsäure, verdünnt mit etwa der dreifachen Menge Wasser, besteht. Da dieselbe sich beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefässen oxydirt, so ist es zweckmässig, sie vor jedem Versuche frisch zu bereiten. Bei kleineren Proben fügt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit einfach die gleiche Anzahl von Tropfen der Base und 50procentiger Essigsäure. Auch zum Nachweis des Traubenzuckers im Harn ist diese Modification der Probe bequemer und ebenso gut.

beim Erkalten in feinen, fast farblosen Blättchen. Durch starke Säuren wird sie leicht in die Componenten zerlegt. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Ob das Hydrazin an die Aldehyd- oder Ketongruppe des Glucosons getreten ist, bleibt vorläufig unentschieden.

In derselben Weise wirkt das Diphenylhydrazin auf das Glucoson in alkoholischer Lösung. Es entsteht dabei ebenfalls ein farbloses Product, welches aus heissem Wasser leicht krystallisirt und sehr charakteristisch ist.

Die entsprechende Verbindung des Phenylhydrazins habe ich bisher nicht isoliren können. Sie entsteht wahrscheinlich auch in der alkoholischen Lösung des Glucosons auf Zusatz der Base; aber sie ist jedenfalls leichter löslich und wird durch den Ueberschuss der Base viel leichter in das Osazon verwandelt; denn beim längeren Stehen des Gemisches in der Kälte scheidet sich reines Phenylglucosazon ab.

Methylphenylglucosazon.

Durch Combination von Traubenzucker und Methylphenylhydrazin habe ich diese Verbindung nicht erhalten können. Sie entsteht aber sehr leicht aus dem Glucoson und der Hydrazinbase in essigsaurer Lösung.

Versetzt man eine Lösung von Glucoson in etwa 10 Theilen Wasser mit einem Ueberschuss von Methylphenylhydrazin, welches in verdünnter Essigsäure gelöst ist, so färbt sich dieselbe schon in der Kälte nach einiger Zeit gelbroth. Rascher erfolgt die Reaction, wenn man einige Minuten auf 70° erwärmt. Die Lösung trübt sich dann durch Abscheidung eines rothen Oeles und beim Erkalten beginnt eine reichliche Krystallisation von dunkelrothen Nadeln. Dieselben werden nach 1 Stunde filtrirt und erst mit Wasser, dann mit Aether sorgfältig gewaschen. Letzterer löst den grössten Theil der anhaftenden öligen und stark gefärbten Nebenproducte.

Aus heissem Benzol umkrystallisirt bildet die Verbindung feine, gelbrothe Nadeln, welche beim raschen Erhitzen gegen 152° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

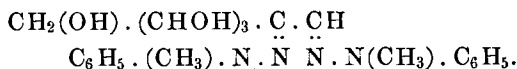
Für die Analyse wurden dieselben im Vacuum getrocknet.

| | |
|---|------------|
| Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$ | Gefunden |
| C 62.17 | 62.14 pCt. |
| H 6.73 | 6.81 » |
| N 14.5 | 14.5 » |

In Wasser ist das Methylphenylglucosazon nahezu unlöslich. Auch von Aether wird es nur wenig aufgenommen. Dagegen unterscheidet

es sich von dem Phenylglucosazon durch die viel grössere Löslichkeit in Alkohol und Benzol.

Ueber die Constitution der Verbindung kann man nicht zweifelhaft sein. Dieselbe entspricht der Formel:



Durch rauchende Salzsäure wird sie gerade wie das Phenylglucosazon in Methylphenylhydrazin und Glucoson gespalten ¹⁾.

Verbindung von Glucoson mit *o*-Toluyldiamin.

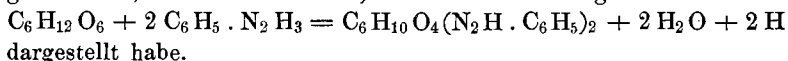
Durch Combination von Traubenzucker mit *o*-Phenylendiamin haben P. Griess und Harrow ²⁾ nicht weniger als vier Verbindungen gewonnen. Eine derselben hat die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. Sie nennen dieselbe Anhydrogluco-*o*-diamidobenzol und geben ihr vorläufig die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} : \text{CH} \\ \text{N} : \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}. \end{array} \right.$

Ihre Entstehung würde durch folgende empirische Gleichung auszudrücken sein:



Wie aus dem Nachfolgenden ersichtlich, ist die oben angeführte Constitutionsformel unzweifelhaft die richtige.

Der Vorgang ist somit ganz analog der Bildung des Phenylglucosazons, welche ich früher ³⁾ durch die Gleichung:



Die der Aldehydgruppe benachbarte Alkoholgruppe des Traubenzuckers wird zur Ketogruppe oxydirt und reagirt dann in der be-

¹⁾ Das Methylphenylglucosazon ist stärker gefärbt als das Phenylglucosazon. Ich mache auf diesen Umstand deshalb aufmerksam, weil von verschiedener Seite die Vermuthung geäußert worden ist, dass manche der Verbindungen, welche ich allgemein als Osazone bezeichne, wegen ihrer starken Färbung den Azoverbindungen ähnlicher seien als den gewöhnlichen Derivaten der Hydrazine. Besonders wird dies immer wieder vor dem Tartrazin behauptet und das letztere zuweilen geradezu als Azokörper bezeichnet. Allerdings ist die Entstehung von Azoverbindungen aus den Hydrazonen oder Osazonen des Phenylhydrazins durch Wanderung von Wasserstoff wohl möglich, aber bei den Derivaten der secundären Hydrazine ist diese Möglichkeit ebenso sicher ausgeschlossen; ihre stärkere Färbung beweist ferner, dass man aus der Farbe allein gewiss nicht die Anwesenheit einer Azogruppe folgern darf.

²⁾ Diese Berichte XX, 281, 2205.

³⁾ Diese Berichte XX, 823.

kannten Weise in dem einen Falle mit dem Hydrazin, im anderen Falle gleichzeitig mit der Aldehydgruppe auf das Diamin.

Bei Anwendung von Hydrazin ist diese Reaction (Bildung der Osazone) bei allen 1-2-Oxyaldehyden und Oxyketonen leicht auszuführen. Bei Anwendung der aromatischen *o*-Diamine scheint sie jedoch nur in einzelnen Fällen zu gelingen; denn Griess und Harrow haben dieselbe bei den anderen Zuckerarten und selbst bei Einwirkung von Traubenzucker auf *o*-Toluyldiamin nicht mehr beobachtet.

Leicht und glatt erfolgt nun die Bildung solcher Producte bei der Wirkung der Diamine auf das Glucoson und seine Verwandten. Der Grund dafür ist leicht einzusehen, denn diese Verbindungen enthalten ja bereits die Gruppe $\text{COH} - \text{CO} -$, welche nach den Untersuchungen von Hinsberg so leicht auf die aromatischen *o*-Diamine einwirkt.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Glucoson mit einer Lösung von *o*-Toluyldiamin ohne Zusatz von Säuren, und erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbade, so scheidet sich nach dem Erkalten die neue Verbindung in feinen, wenig gefärbten Nadeln ab. Aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bildet dieselbe sehr feine, biegsame farblose Nadeln, welche meist zu kugligen Aggregaten vereinigt sind. Bei 100° getrocknet gaben dieselben folgende Zahlen:

| Ber. für $(\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4)$ | | Gefunden |
|---|-------|-----------|
| C | 59.09 | 58.62 pCt |
| H | 6.06 | 6.28 » |
| N | 10.6 | 10.52 » |

Sie färben sich gegen 180° dunkel und schmelzen einige Grade höher unter Zersetzung. Sie lösen sich leicht in verdünnter Salzsäure und werden durch Ammoniak unverändert wieder abgeschieden.

Wendet man an Stelle von *o*-Toluyldiamin das *o*-Phenylendiamin an, so entsteht die von Griess und Harrow bereits beschriebene Verbindung.

Der von diesen Autoren gebrauchte Name Anhydrogluco-*o*-diamidobenzol ist zwar nicht besonders glücklich gewählt, aber ich verzichte darauf, einen neuen einzuführen, um eine unnöthige Complicirung der Nomenclatur zu vermeiden und bezeichne deshalb das vorliegende Product als Anhydrogluco-*m-p*-diamidotoluol.

Furfurol aus Glucoson.

Bekanntlich liefern verschiedene Kohlenhydrate beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit verdünnten Säuren wechselnde Quantitäten von Furfurol. Dieselbe Verbindung entsteht aus dem Glucoson in verhältnissmässig grosser Menge beim mehrstündigen Erhitzen der ver-

dünnten wässrigen Lösung auf 140° im geschlossenen Rohr. Das Glucoson wird dabei vollständig zerstört. Es scheiden sich Huminstoffen ab, und bei der Destillation der filtrirten Flüssigkeit resultirt eine farblose Lösung, welche die bekannte Reaction des Furfurols mit essigsauerm Anilin und die nicht minder charakteristische Bildung des leicht krystallisirenden Furfurolphenylhydrazons¹⁾ in sehr schöner Weise zeigt. Für die Probe genügt 0.1 g Glucoson.

Lävulinsäure aus Glucoson.

Von Salzsäure wird das Glucoson in ähnlicher Weise zersetzt wie die Dextrose. Es entsteht dabei neben einer grossen Menge von Huminstoffen Kohlensäure und eine kleine Menge von Lävulinsäure. Die Probe wurde in der von Wehmer und Tollens²⁾ angegebenen Weise ausgeführt. 2 g Glucoson lieferten dabei allerdings nur 0.025 g umkrystallisirtes lävulinisches Silber.

| | |
|--|-----------|
| Ber. für (C ₅ H ₇ O ₃)Ag | Gefunden |
| Ag 48.4 | 47.0 pCt. |

Reduction des Glucosons.

Alkalische Mittel sind für diesen Zweck unbrauchbar, weil das Alkali allein schon das Glucoson verändert. Natriumamalgam wirkt in saurer Lösung nur sehr langsam. Leicht gelingt dagegen die Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure. Als Hauptproduct entsteht dabei Lävulose. Erwärmt man eine Lösung von 1 Theil Glucoson in etwa 50 Theilen Wasser mit 10 Theilen Zinkstaub unter allmählichem Zusatz von 3 Theilen concentrirter Essigsäure auf dem Wasserbade, so ist nach etwa 1 Stunde die Reduction beendet. Man erkennt diesen Punkt leicht daran, dass eine Probe, mit einem Tropfen Phenylhydrazin versetzt, beim kurzen Erwärmen keinen Niederschlag von Glucosazon mehr giebt. Das Zink wird aus der filtrirten Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat im Vacuum verdampft.

Wird der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, von einer kleinen Menge anorganischer Salze filtrirt und die stark concentrirte alkoholische Lösung mit Aether versetzt, so fällt der Zucker als farblosener Syrup aus. Derselbe zeigt die Reactionen der Lävulose. Er dreht die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach links, gährt mit Bierhefe sehr leicht und liefert mit essigsauerm Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erhitzt grosse Mengen von Phenylglucosazon. Durch Natriumamalgam wird er endlich in Mannit verwandelt. Die Reduction erfolgt so glatt, dass ich im Stande war, aus 1 g Glucoson reinen Mannit vom Schmelzpunkte 164—166° zu gewinnen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 574.

²⁾ Liebig's Ann. Chem. Pharm. 243, 314.

Da aber die Linksdrehung des Zuckers verglichen mit dem Reduktionsvermögen geringer war als diejenige der Lävulose, so vermuthete ich, dass neben der Lävulose auch Dextrose darin enthalten sei. Das ist jedoch nicht der Fall. Ich habe mich davon überzeugt durch die Methode, welche Sieben ¹⁾ für die quantitative Bestimmung der Dextrose neben Lävulose vorgeschlagen hat, und welche nach meiner eigenen Erfahrung beim Invertzucker sehr brauchbar ist. Durch dreistündiges Erwärmen mit 7.5 procentiger Salzsäure wird die Lävulose völlig zerstört, während die Dextrose zum grössten Theil unverändert bleibt und dann mit Fehling'scher Lösung oder mit Phenylhydrazin nachgewiesen werden kann. Der Zucker aus Glucoson wurde bei dieser Behandlung vollständig zerstört.

Die Bildung des Glucosons und seine Reduction zu Zucker ist ein neuer Weg vom Glucosazon zur Lävulose. Die Methode ist viel bequemer, als die früher von Tafel und mir beschriebene, welche auf der Reduction des Glucosazons zu Isoglucosamin beruht, und es ist alle Aussicht vorhanden, dass man dieselbe allgemein zur Umwandlung der Osazone in die Zuckerarten benutzen kann. Ein Beispiel derart bietet die nachfolgende Abhandlung über Acrose.

Man darf ferner erwarten, auf diesem Wege aus all den natürlichen Zuckerarten, welche die Aldehydgruppe enthalten, die isomere Verbindung mit der Ketongruppe zu gewinnen.

Die Reduction der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CO}$ zu $\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH})$ ist bisher nur in wenigen Fällen ausgeführt worden. Aus dem Benzil wurde so bekanntlich das Benzoïn erhalten. Ich habe sie ferner beim Furil beobachtet, welches durch Natriumamalgam zunächst in Furoïn verwandelt wird. Aber der Verlauf der Reaction hängt bei den fetten Verbindungen dieser Classe sehr von der Wahl des Reduktionsmittels ab. So erhielt von Pechmann ²⁾ aus dem Diacetyl mit Zink und Schwefelsäure nicht den einfachen Ketonalkohol, sondern ein pinakonartiges Product.

Zinkstaub und Essigsäure scheinen nun für diesen Zweck ganz besonders geeignet zu sein. Ich habe mich davon überzeugt beim Glyoxal, durch dessen Reduction ich schon vor längerer Zeit mich bemühte, den noch unbekanntem Oxyaldehyd zu gewinnen. Natriumamalgam ist hier ganz unbrauchbar; in alkalischer Lösung entsteht bekanntlich Glykolsäure, während in saurer Lösung die Reduction bis zum Glykol fortschreitet.

Mit Zinkstaub und Schwefelsäure erhält man bereits eine Substanz, welche Fehling'sche Lösung reducirt; aber ihre Menge ist zu gering.

¹⁾ Zeitschr. für analyt. Chemie 24, 137.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1421.

Erwärmt man dagegen eine wässrige Lösung von Glyoxal mit Zinkstaub und Essigsäure, so entsteht eine ausserordentlich stark reducirende Verbindung, welche vielleicht der gesuchte Oxyaldehyd ist, und mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin.

Wie bereits erwähnt, werden sämtliche Osazone der gewöhnlichen Zuckerarten durch rauchende Salzsäure in die Osone verwandelt. Wie leicht die Reaction auszuführen ist, mögen zwei weitere Beispiele be weisen.

Galactoson.

Das Phenylgalactosazon löst sich in der 10 fachen Menge kalter rauchender Salzsäure mit dunkelrother Farbe. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin. Bei 20° ist die Zersetzung nach $\frac{1}{2}$ Stunde beendet. Wird dann die stark gekühlte Lösung filtrirt, mit der 10 fachen Menge Wasser verdünnt, mit Bleiweiss neutralisirt und äbermals filtrirt, so enthält die gelbroth gefärbte Mutterlauge das Galactoson. Die Menge desselben entspricht 40 pCt. der Theorie. Das Product kann in derselben Weise isolirt werden wie das Glucoson.

Mit essigsauerm Phenylhydrazin regenerirt dasselbe ein Osazon, dessen Identität mit dem Galactosazon noch zweifelhaft ist.

Rhamnoson

(aus Rhamnose oder Isodulcit).

Dass der Isodulcit seinen Namen mit Unrecht trägt und vielmehr ein Homologes der Arabinose ist, wurde früher von Tafel und mir¹⁾ gezeigt. So misslich es nun auch ist, einen alt eingebürgerten Namen zu verlassen, so scheint dies doch zweckmässig, wenn es sich, wie im vorliegenden Falle, um die Bezeichnung zahlreicher Derivate handelt. Ich schliesse mich deshalb dem Vorschlage von Rayman an, welcher gleichzeitig mit uns und Will auf die Aehnlichkeit des Isodulcits mit den Zuckerarten aufmerksam machte und zugleich den neuen Namen Rhamnose wählte. Dementsprechend würde die Isodulcitarbonsäure den Namen Rhamnosecarbonsäure erhalten, das Osazon des Isodulcits wäre als Phenylrhamnosazon und das daraus durch Salzsäure entstehende Product als Rhamnoson zu bezeichnen.

Erwärmt man 1 Theil Phenylrhamnosazon rasch auf 45°, so löst es sich beim Umschütteln mit dunkelrother Farbe. Man kühlt jetzt sofort auf etwa 35° und nach 2 Minuten bis auf 25° ab. Dabei be-

¹⁾ Diese Berichte XX, 1091; XXI, 1658, 2173.

ginnt eine reichliche Krystallisation von salzsaurem Phenylhydrazin. Nach weiteren 5 Minuten ist die Zersetzung beendet. Die stark gekühlte und dann filtrirte Lösung wird mit der 5 fachen Menge Wasser verdünnt und mit Bleiweiss neutralisirt. Die abermals filtrirte Lösung enthält das Rhamnoson, welche in derselben Weise wie das Glucoson isolirt werden kann. Die Ausbeute beträgt auch hier etwa 50 pCt. der Theorie. Mit essigsauerm Phenylhydrazin regenerirt die Verbindung sehr leicht das als Ausgangsmaterial verwandte Rhamnosazon.

Durch die vorliegenden Versuche ist das schwierige Problem, aus den leicht isolirbaren Osazonen die Zucker zu regeneriren, in brauchbarer Weise gelöst. Welche Vortheile die Methode für das Studium der Zuckergruppe bietet, ist aus der nachfolgenden Abhandlung über die synthetische Acrose zu ersehen.

Bei dieser Arbeit habe ich mich der werthvollen Hülfe des Hrn. Dr. F. Ach erfreut, wofür ich demselben auch hier besten Dank sage.

20. Emil Fischer und Julius Tafel: Synthetische Versuche in der Zuckergruppe. III.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Sowohl aus Acroleinbromid wie aus Glycerose¹⁾ erhielten wir¹⁾ durch die Wirkung von Baryt resp. Alkalien zwei Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$, welche in Form ihrer Osazone isolirt wurden. Von diesen wurde nur das α -Acrosazon näher untersucht. Durch Reduction desselben mit Zinkstaub und Essigsäure gelang es uns, eine Base zu gewinnen, welche, mit salpetriger Säure behandelt, ein stickstoffreies, nicht krystallisirendes Product lieferte. Da dasselbe die gewöhnlichen Reactionen der Zuckerarten zeigte und beim Erhitzen mit essigsauerm Phenylhydrazin das α -Acrosazon regenerirte, so zögerten wir nicht, dasselbe als α -Acrose zu bezeichnen. Leider ist aber die Ausbeute an diesem Zucker so gering und die Operation selbst so schwierig, dass wir auch mit Opferung von 200 g Acrosazon nicht genügende Mengen erhielten, um denselben zu reinigen und näher zu untersuchen.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1093 und 3384.