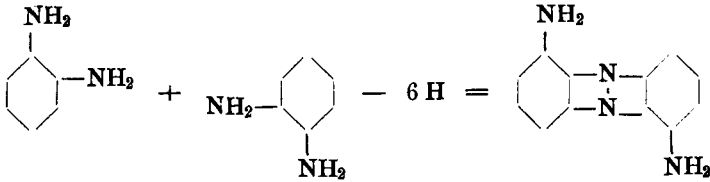
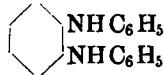


Nach diesen Thatsachen muss man wohl die Base aus Orthophenyldiamin und Eisenchlorid als Diamidophenazin betrachten. Der Process ist also in folgender Weise zu interpretiren:



Ausgeschlossen wäre allerdings auch nicht die Möglichkeit, dass sich beide Amidogruppen in einem Benzolkern befinden. Wir hoffen dies demnächst festzustellen und gedenken ferner andere Orthodiamine der Benzol- und Naphtalinreihe, sowie namentlich auch das Diphenylorthophenyldiamin



zu oxydiren. Aus Letzterem sollte man die Stammsubstanz der Safranine gewinnen können.

Hrn. Dr. F. Jödicke sind wir für seine werthvolle Hülfe bei dieser Arbeit zu grossem Danke verpflichtet.

Erlangen und Biebrich a./Rh.

74. Emil Fischer und Francis Passmore: Bildung von Acrose aus Formaldehyd.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Das zuckerähnliche Product, welches durch Condensation von Formaldehyd mit Kalkwasser entsteht und von O. Löw¹⁾ als Formose bezeichnet wurde, ist, wie der Eine von uns²⁾ gezeigt hat, ein Gemenge verschiedener Aldehyd- resp. Ketonalkohole, welche durch ihre Osazone getrennt werden können. Eines der letzteren zeigte grosse Aehnlichkeit mit dem α -Acrosazon, aber seine Reinigung bot so grosse

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 33, 321.

²⁾ Diese Berichte XXI, 989.

Schwierigkeiten, dass eine sichere Identificirung beider Präparate damals nicht möglich war.

Das ist uns nun mit Hülfe einer neuen Reinigungsmethode, welche auf der Ueberführung des Osazons in Oson beruht, gelungen.

Da die Acrose nur in kleiner Menge aus Formaldehyd entsteht und deshalb leicht übersehen werden kann, so geben wir eine ausführliche Beschreibung des Versuchs.

100 g Formaldehyd wurden in 3 procentiger wässriger Lösung nach der Vorschrift von Löw verzuckert, dann die Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt, mit einer Mischung von 100 g Phenylhydrazin und 100 g Essigsäure (von 50 pCt.) versetzt und vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei fiel das Gemenge der Osazone zum Theil als dunkles Oel, zum andern Theil als rothgelbe, krystallinische Masse aus; der Rest schied sich beim Erkalten in gelben Flocken ab. Das filtrirte Product wurde auf Thonplatten getrocknet, dann mehrmals mit kaltem Benzol und später mit Aether ausgelaugt. Die grössere Menge der dunklen, harzigen Substanzen und ein Theil der leichter löslichen Osazone wird durch diese Behandlung entfernt. Als Rückstand blieben 20 g einer schmutzig gelben, krystallinischen Masse. Dieselbe wurde zunächst mit 6 Liter Wasser ausgekocht, wobei das früher als Phenylformosazon bezeichnete Product völlig in Lösung geht.

Der Rest von 4 g war in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. Als derselbe aber zweimal mit je 10 ccm kaltem, absolutem Alkohol ausgelaugt und dann wiederum zweimal mit der gleichen Quantität Alkohol längere Zeit ausgekocht wurde, blieb das Acrosazon als sehr schwer lösliches, schmutzig grüngelbes Pulver zurück. Seine Menge betrug nur 1.1 g. Durch Umkrystallisiren lässt dasselbe sich nicht reinigen; aber leicht gelingt das durch Ueberführung in das Oson und dessen Rückverwandlung in das Osazon. Zu dem Zwecke wurde das Product mit der zwanzigfachen Menge rauchender Salzsäure 1 Minute auf 45° erwärmt, die Lösung nach dem Abkühlen von salzsaurem Phenylhydrazin abfiltrirt, mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt und durch Bleicarbonat neutralisirt. Das Filtrat lieferte beim Erwärmen mit essigsauerm Phenylhydrazin ein hellgelbes, in Wasser unlösliches Osazon, welches für die Analyse aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{22}N_4O_4$
C	59.9	60.3 pCt.
H	6.4	6.2 »
N	15.6	15.6 »

Dieses Präparat hat nun alle Eigenschaften des α -Acrosazons. Beim raschen Erhitzen sintert es gegen 210° und schmilzt vollständig bei 216—217° unter Zersetzung. In heissem, absolutem Alkohol löst

es sich recht schwer und krystallisirt daraus langsam in glänzenden, gelben Nadelchen, welche unter dem Mikroskop als wohl ausgebildete kurze Prismen erscheinen.

Die Bildung der α -Acrose aus dem Formaldehyd ist leicht verständlich. Sie erhält ein erhöhtes Interesse durch den kürzlich von E. Fischer und Tafel¹⁾ erbrachten Beweis, dass die Acrose in sehr naher Beziehung zu den natürlichen Zuckerarten steht. Jedenfalls gewinnt dadurch die bekannte von Baeyer ausgesprochene Vermuthung, dass die Pflanze den Traubenzucker durch Reduction der Kohlensäure zu Formaldehyd und Condensation des letzteren bereite, an Wahrscheinlichkeit.

Bedenkt man, dass die Assimilation der Kohlensäure durch die Pflanzen die Grundbedingung für die Existenz der lebenden Wesen ist, so muss auch die kleinste Beobachtung, welche zur Aufklärung dieses geheimnissvollen Vorganges führen kann, werthvoll erscheinen.

75. Emil Fischer und Jacob Meyer: Oxydation des Milchzuckers.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

Die zahlreichen Versuche über die Oxydation des Milchzuckers durch Salpetersäure, Halogene oder andere Agentien haben bisher stets nur Zersetzungsproducte mit höchstens sechs Kohlenstoffatomen, z. B. Galactonsäure, Schleimsäure, Zuckersäure geliefert. Vor kurzem hat nun der eine von uns²⁾ gezeigt, dass der Milchzucker die Atomgruppe $\text{CHO}-\text{CH}(\text{OH})-$ des Traubenzuckers enthält und dass derselbe durch vorsichtige Oxydation mit Bromwasser in eine neue Säure verwandelt wird, welche noch den gesamten Kohlenstoff des Milchzuckers zu enthalten schien. Durch die nachfolgenden Versuche wird diese Vermuthung bestätigt. Die neue Säure hat nach der Analyse ihrer Salze die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$. Sie zerfällt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Gluconsäure und Galactose. Sie ist also offenbar die dem Milchzucker entsprechende Säure. Nach der in der Zuckergruppe üblichen Nomenclatur würde man sie Lactonsäure

¹⁾ Diese Berichte XXII, 97.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2633.