

234. Emil Fischer und Josef Hirschberger:
Ueber Mannose. III.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

Vor kurzem machte Hr. R. Reiss die interessante Mittheilung¹⁾, dass in vielen Samen ein früher für gewöhnliche Cellulose gehaltener Reservestoff enthalten sei, welcher bei der Hydrolysirung einen neuen, als Seminose bezeichneten, Zucker liefert. Der letztere bildet ein schwer lösliches Hydrazon, welches bei 185—186° schmilzt und nach der Beschreibung die grösste Aehnlichkeit mit dem Phenylhydrazon der Mannose zeigt. Dagegen wird die Seminose durch Bleiessig gefällt, während wir früher von der Mannose das Gegentheil angegeben haben²⁾. Auf Grund dieser Beobachtungen hält R. Reiss beide Zucker für verschieden. Wir haben in Folge dessen das Verhalten der Mannose gegen Bleiessig nochmals untersucht und gefunden, dass sie unter geeigneten Bedingungen ebenfalls durch Bleiessig niedergeschlagen wird. In verdünnter Lösung erfolgt die Fällung keineswegs sofort, sondern erst beim längeren Stehen. Dadurch erklärt sich unsere frühere negative Angabe. In concentrirter Lösung entsteht dagegen bei gewöhnlicher Temperatur nach kürzester Zeit ein reichlicher amorpher Niederschlag, welcher nichts anderes als die Bleiverbindung des Zuckers ist. In kaltem Wasser ist dieselbe schwer, in warmem Wasser dagegen in reichlicher Menge löslich. Durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Schwefelwasserstoff wird sie sofort unter Rückbildung von Mannose zerlegt. Ebenso, nur etwas langsamer wirkt Kohlensäure.

Zum weiteren Vergleich beider Zucker haben wir das

M a n n o s o x i m

dargestellt.

Versetzt man eine ziemlich concentrirte wässrige Lösung von Mannose mit salzsaurem Hydroxylamin und der zur Bindung der Salzsäure berechneten Menge Natronlauge oder Soda, so scheidet sich nach einiger Zeit das Oxim als harte Krystallmasse ab.

Dasselbe wurde aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt und für die Analyse im Vacuum getrocknet.

0.20299 g gaben 13.1 ccm Stickstoff bei 16° C. und 742 mm Barometerstand.

Ber für C ₆ H ₁₂ O ₆ N	Gefunden
N 7.18	7.36

¹⁾ Diese Berichte XXII, 609.

²⁾ Diese Berichte XXII, 367.

Die Verbindung ist in warmem Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol fast gar nicht löslich. Sie zeigt keinen konstanten Schmelzpunkt. Beim raschen Erhitzen schmilzt sie gegen 184° unter lebhafter Gasentwicklung und Braunfärbung; beim langsameren Erhitzen wird der Schmelzpunkt zwischen $176 - 180^{\circ}$ gefunden. Reiss findet für das Oxim der Seminose den Schmelzpunkt 176° , erwähnt aber ebenfalls die gleichzeitige Zersetzung der Substanz, so dass auf die Verschiedenheit seiner Beobachtung von der unseren kein Gewicht zu legen ist.

Dasselbe gilt von dem Schmelzpunkte des Phenylhydrazons. Das nicht ganz reine Präparat, welches aus Alkohol umkrystallisirt ist, schmilzt wie der Eine von uns in der ersten Mittheilung¹⁾ angegeben hat, bei 188° unter Zersetzung, während die reinere aus Wasser umkrystallisirte Verbindung nach unserer späteren Angabe²⁾ beim raschen Erhitzen erst zwischen 195 und 200° ebenfalls unter Gasentwicklung schmilzt. Hr. Reiss findet für sein Product den Schmp. $185 - 186^{\circ}$.

Wir zweifeln nach diesen Resultaten nicht daran, dass die Seminose mit der Mannose identisch ist.

Unsere frühere Vermuthung³⁾, dass die Mannose in Form von Anhydriden im Pflanzenreiche gefunden werden möge, würde somit durch die schönen Beobachtungen des Hrn. Reiss aufs neue bestätigt.

235. Martin Freund: Zur Kenntniss des Hydrastins (V).

(Eingegangen am 3. Mai.)

Einwirkung von Essigsäureanhydrit auf Hydrastininnoxim.

Essigsäureanhydrid wirkt auf Hydrastininnoxim⁴⁾ unter so starker Wärmeentwicklung ein, dass man, um Zersetzung zu vermeiden, auf 2 g des letzteren einen grossen Ueberschuss des Anhydrids, 10 g, anwenden muss. Es tritt alsbald Lösung ein; man lässt das Reactionproduct gut abkühlen und fügt dann Ammoniak hinzu, bis eine Trübung entsteht. Nach einiger Zeit scheiden sich prachtvolle Krystallblättchen ab, die, aus heissem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Alkohol

¹⁾ Diese Berichte XX, 832.

²⁾ Diese Berichte XX, 1806.

³⁾ Diese Berichte XX, 1809.

⁴⁾ Diese Berichte XXII, 456.