

auf's Schärfste constatiren können, dass die am leichtesten zersetzbare Verbindung die Tetradekylmalonaminsäure ist (Beginn der Kohlensäureentwicklung 138°, vollendete Zersetzung 142°), dann kommt die Tetradekylmalonsäure (Beginn der Zersetzung 150°, vollendete Zersetzung 173°) und zuletzt die Cyanpalmitinsäure (Beginn der Zersetzung 170°, vollendete Zersetzung 220°).

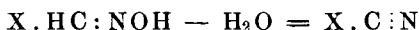
Eine analoge Reihe von Derivaten wird gegenwärtig auch aus der Stearinsäure dargestellt.

Stuttgart. Organisches Laboratorium der technischen Hochschule. März 1891.

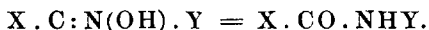
### 173. A. Wohl: Ueber Glukosoxim und Lävulosoxim.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar vom Verfasser <sup>1)</sup>.]

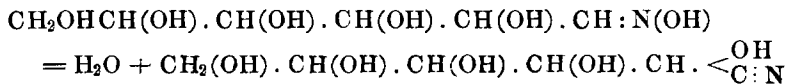
Umfassende Untersuchungen von V. Meyer, Beckmann u. a. haben gezeigt, dass die Oxime der Aldehyde und Ketone gegen wasserentziehende Mittel ein durchaus verschiedenes Verhalten zeigen, dass die ersteren hierbei nach dem Schema



in Nitrile verwandelt, die letzteren aber zumeist unter Lösung einer Kohlenstoffbindung in substituirte Säureamide übergeführt werden, entsprechend der Gleichung:



Es erschien von Interesse, beide Reactionen an den Oximen der einfachen Kohlehydrate zu verfolgen. Es war zu erwarten, dass Glucosoxim unter geeigneten Bedingungen durch Wasserabspaltung in ein Oxynitril übergehen würde, entsprechend der Gleichung:



und da Oxynitrile leicht Blausäure abspalten, konnte dies zu einer Umkehrung der Kiliiani-Fischer'schen Reaction des Aufbaus von Kohlehydraten durch Blausäureaddition führen. Von den Oximen der

<sup>1)</sup> Die beabsichtigte unmittelbare Weiterführung der Versuche und die Veröffentlichung des damaligen Vortrages ist durch längere Abwesenheit des Verfassers von Berlin bis jetzt verzögert worden; in der Zwischenzeit hat Jacobi (diese Berichte XXIV, 696) das auf einem etwas abweichenden Wege erhaltene Glukosoxim und Rhamnosoxim beschrieben.

Kohlehydrate waren jedoch bisher nur das Galaktosoxim<sup>1)</sup> und das Mannosoxim<sup>2)</sup> erhalten worden, beide durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda auf die wässrigen Lösungen der bez. Zuckerarten. Glucose liefert unter diesen Bedingungen, wie bereits der Entdecker der Oximreaction V. Meyer<sup>3)</sup> beobachtet hatte, einen stickstoffhaltigen Syrup, der nicht krystallisirt, ebenso, wie Rischbieth (l. c.) angiebt, Lävulose und Arabinose.

Bei der Untersuchung eines mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda aus Glucose erhaltenen Syrups zeigte sich nun, dass derselbe nach mehrfachem Entwässern mit absol. Alkohol hart und spröde und in kaltem starkem Alkohol sehr schwer löslich wurde und dies erweckte die Vermuthung, dass vielleicht die Anwendung einer alkoholischen Hydroxylaminlösung von vornherein eher zum Ziele führen könnte, da es dann möglich war, jede Zersetzung durch Eindampfen der Lösungen zu vermeiden.

Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt.

Eine alkoholische Hydroxylaminlösung wird sehr bequem nach einer von Volhard<sup>4)</sup> gegebenen Vorschrift erhalten, indem man die berechneten Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Kalihydrat mit wenig Wasser anrührt und mit käufl. absol. Alkohol übergiesst<sup>5)</sup>. In einer solchen von abgesehenen Chlorkalium abfiltrirten Lösung löst sich die in starkem Alkohol sonst fast unlösliche wasserfreie Glykose mit grösster Leichtigkeit in berechneter Menge auf. Nach 6—8 Tagen haben sich am Boden einzelne grössere Krystalle abgeschieden, die sehr langsam wachsen; sobald man dieselben jedoch zerdrückt und durch Reiben mit einem Glasstabe über die Wandflächen vertheilt, beginnt eine schnelle und reichliche Krystallisation der neuen Verbindung.

Die Ausbeute ist um so besser je stärker die alkoholische Lösung ist und wird durch jedes längere Erhitzen erheblich vermindert, da das Oxim wie die Lösung des freien Hydroxylamins gegen Wärme sehr empfindlich ist und leicht zur Bildung syrupöser Producte Anlass giebt, die dann in der Mutterlauge zurückbleiben.

Das Glukosoxim ist wasserfrei, krystallisirt in ausserordentlich kleinen Nadelchen, lässt sich bei 100° ohne Zersetzung trocknen und

<sup>1)</sup> Rischbieth, diese Berichte XX, 2073.

<sup>2)</sup> Reiss, diese Berichte XXII, 609. Fischer und Hirschberger, diese Berichte XXII, 1155.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 1554.

<sup>4)</sup> Lieb. Ann. 253, 206.

<sup>5)</sup> Die so erhaltene Hydroxylaminlösung färbt sich stets ein wenig gelb. Herr Prof. Tiemann war so freundlich mich in der Sitzung darauf aufmerksam zu machen, dass man dieselbe farblos erhält, wenn man statt mit Kalihydrat mit Natriumalkoholat arbeitet.

schmilzt bei 135° zu einem farblosen Glase. Die Stickstoffbestimmung lieferte

	Gefunden	Berechnet
N	7.0	7.2 pCt.

Auf dem gleichen Wege kann auch das Oxim der Lävulose erhalten werden. Wird in eine concentrirte starke alkohol. Hydroxylaminlösung die berechnete Menge kryst. Lävulose eingetragen, so erhält man eine dicke Lösung, die auch nach mehrwöchentlichem Stehen nicht krystallisirt; die Krystallisation beginnt aber nach 1—2tägigem Stehen einer kleinen Probe über Schwefelsäure in dem so erhaltenen dicken, mehrfach mit dem Glasstabe geriebenen Syrup. Auch hier genügt wie bei dem Glukosoxim das Anregen durch einige auf diesem Wege gewonnenen Kryställchen, um in der alkohol. Lösung eine schnelle und reichliche Krystallisation hervorzurufen.

Lävulosoxim ist in seinen äusseren Eigenschaften dem isomeren Glukosoxim sehr ähnlich; der Schmelzpunkt liegt bei 118°. Es wurden gefunden

	Gefunden	Berechnet
N	6.95	7.2 pCt.

Beide Oxime geben keinerlei Niederschläge mit Reagentien; beide verhindern auch bei grossem Ueberschuss an Alkali die Fällung von Eisenoxydhydrat aus Eisensalzen und bilden eine dunkelrothe Lösung damit.

Glukosoxim reducirt alkalifreie ammoniakalische Silberlösung fast augenblicklich bereits in der Kälte, Lävulosoxim erst beim Erwärmen, beide bilden dabei schöne Silberspiegel.

Glukosoxim dreht die Polarisationsebene des Lichtes sehr schwach nach links, Lävulosoxim ebenfalls nach links, aber stärker.

Eine charakteristische Reaction der Oxime der Kohlehydrate ist ihr Verhalten gegen Alkali; in der Kälte wirkt dasselbe nicht ein, ebensowenig beim Erhitzen verdünnter Lösungen. Dampft man jedoch im Reagensglase einige Körnchen Glukosoxim mit concentrirter Natronlauge bis fast zur Trockne ein, bis die Masse aufschäumt und nimmt den wenig gelben Rückstand mit Wasser wieder auf, so giebt die Lösung mit Eisenoxyduloxysalz und Salzsäure Blausäurereaction.

Genau das gleiche Verhalten zeigen Galaktosoxim, Mannosoxim und auch Lävulosoxim, letzteres vermuthlich, weil bei der Beständigkeit der Oximgruppen gegen Alkali der Wasserabspaltung aus dem Oxim eine Spaltung des Lävulosemolekels vorausgeht.

Geeigneter als Alkali erscheint für eine solche Wasserabspaltung aus den Oximen der Kohlenhydrate das Essigsäureanhydrid, zumal dasselbe unter den für die Wasserabspaltung günstigen Bedingungen

zugleich die an Kohlenstoff gebundenen Hydroxylgruppen acetyliert und so dem Einflusse von Nebenreaction entzieht.

Entsprechend der neueren Vorschrift von Erwig und Königs für das Acetyliren der Monosen wurden in 10 ccm heissem Essigsäureanhydrid ein Körnchen Chlorzink gelöst und 3 g scharf getrocknetes Glukosoxim auf einmal zugegeben. Unter heftigem Aufsieden tritt die Reaction ein, wobei das Oxim in Lösung geht. Da sich bei weiterem Erhitzen die Flüssigkeit zu dunkel färbte, wurde gleich nach Lösen des Oxim abgekühlt, in Wasser gegossen und das abgeschiedene Oel wiederholt mit sehr verdünntem Alkali und Wasser gewaschen. So wurde dann ein dickes helles Oel erhalten von dem charakteristisch bitteren Geschmack der Acetylverbindungen der Zuckerarten.

Dass hierbei die Wasserabspaltung in der erwarteten Richtung stattgefunden hat, zeigt das Verhalten der Substanz gegen verdünntes Alkali; es tritt nämlich nunmehr bereits in der Kälte sofort eine erhebliche Blausäureabspaltung ein, die durch die Berlinerblaureaction nachgewiesen wird.

Wird das Oel mit  $\frac{1}{2}$  normal Schwefelsäure längere Zeit gekocht so geht es allmählich in Lösung. Diese Lösung enthält ebenfalls Blausäure, die durch die Berlinerblaureaction nachzuweisen ist und liefert mit Phenylhydrazin beim Erhitzen geringe Mengen einer gelben krystallinischen Fällung, welche nicht Glukosazon ist.

Mit der weiteren Untersuchung dieser Reaction bin ich nunmehr beschäftigt und gestatte mir an die geehrten Fachgenossen die Bitte mir das Studium der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf die Oxime der Zuckerarten für einige Zeit überlassen zu wollen.