

In rauchender Salzsäure (1.19 spec. Gew.) löst sich das Oxim bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht und wird durch Zusatz von Wasser wieder gefällt. Kocht man aber die salzsaure Lösung, so trübt sie sich rasch durch Abscheidung eines Oeles und die Flüssigkeit enthält dann reichliche Mengen von Hydroxylamin. Offenbar wird das Oxim bei dieser Behandlung in seine Componenten gespalten.

Aethylbenzoïn, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(O C_2H_5) \cdot C_6H_5$.

Dasselbe wird gerade so wie die Methylverbindung gewonnen und besitzt ganz ähnliche Eigenschaften. Gereinigt wird es ebenfalls am besten durch Umkrystallisiren aus Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}O_2$.

Procente: C 80.00, H 6.66.

Gef. » » 79.61, » 6.71.

Die Substanz beginnt bei 57° zu sintern und schmilzt bei 62° (corr.), während der Schmelzpunkt des von Limpricht und Jena beschriebenen Aethylbenzoïns bei 95° liegt. Sie ist in Alkohol, Aether, Benzol, Essigäther und heissem Ligroïn sehr leicht löslich und krystallisirt aus der verdünnten Ligroïnlösung beim Erkalten ebenfalls in schönen weissen Nadeln. Ihr Oxim und Phenylhydrazon sind Oele, welche bisher nicht krystallisirt erhalten wurden.

436. Emil Fischer und C. Liebermann: Ueber Chinovose und Chinovit.

(Eingegangen am 9. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Bei der Spaltung des Chinovins durch alkoholische Salzsäure gewann Hlasiwetz¹⁾ neben der Chinovasäure ein zweites Product, welches er als Zucker bezeichnete, aber dem Mannitan an die Seite stellte, weil es alkalische Kupferlösung nur bei starker Concentration reducirte und weil die Analyse zur Formel: $C_6H_{12}O_5$ führte. Wesentlich andere Resultate bezüglich der Zusammensetzung der Verbindung erhielten Liebermann und Giesel²⁾. Für ein durch Lösen in Aether gereinigtes und bei 105° getrocknetes Präparat fanden sie eine procentische Zusammensetzung, welche am besten mit der Formel $C_6H_{12}O_4$ übereinstimmte. Dieselbe schien ihnen um so mehr begründet, als das Product im Gegensatz zu anderen Zuckern destillirbar war und ferner eine schön krystallisirende Acetylverbindung

¹⁾ Ann. d. Chem. Pharm. 111, 188.

²⁾ Diese Berichte 16, 935 und 17, 872.

lieferte, aus deren Analyse die Formel: $C_6H_9O_4(C_2H_3O)_3$ abgeleitet werden konnte. Die Verschiedenheit der Substanz von den gewöhnlichen Zuckerarten in Geschmack, Zusammensetzung und Flüchtigkeit veranlasste Oudemans, welcher die Beobachtungen von Liebermann und Giesel bestätigte, ihr den Namen Chinovit beizulegen. Dieser Vorschlag wurde von Liebermann angenommen.

Sieht man von dem Acetylirungsversuch Liebermann's ab, so fehlt es bisher an jeder Thatsache für die Beurtheilung der Constitution des Chinovits. Da derselbe aber gerade wegen seiner eigenthümlichen Zusammensetzung eine Sonderstellung unter den Körpern der Zuckergruppe einzunehmen schien, so haben wir eine erneute Untersuchung mit Hülfe der verbesserten Methoden der Gegenwart für wünschenswerth genug gehalten, um dieselbe zum Gegenstand einer gemeinschaftlichen Arbeit zu machen. Wir konnten uns dabei bald überzeugen, dass der Chinovit kein gewöhnlicher Zucker ist; denn im reinen Zustande reducirt er die Fehling'sche Lösung beim kurzen Aufkochen so gut wie gar nicht. Ebenso wenig liefert er beim Erhitzen mit essigsauerm Phenylhydrazin ein Osazon. Er verhält sich also ähnlich, wie manche complicirte Anhydride der Zuckerarten. Mit Rücksicht auf seine physikalischen Eigenschaften konnte man ihn als ein intramoleculares Anhydrid eines Zuckers betrachten. Diese Vermuthung schien ihre Bestätigung zu finden durch die Beobachtung, dass der Chinovit beim Erwärmen mit verdünnten Säuren sehr leicht in einen wahren Zucker verwandelt wird, welcher die Fehling'sche Lösung stark reducirt und ein schön krystallisirendes Phenylsazon liefert. Die Analyse des letzteren führte für den Zucker, welchen wir Chinovose nennen, zu der Formel $C_6H_{12}O_5$. Derselbe ist also isomer mit der Rhamnose und es liegt nahe, ihn ebenso wie jene als Methylpentose aufzufassen. Die Richtigkeit dieser Vermuthung liess sich leicht durch die Bildung eines Furfurolderivats beweisen. Die Chinovose liefert unter denselben Bedingungen wie die Rhamnose reichliche Mengen von δ -Methylfurfurol und besitzt mithin die Structur $CH_3.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CO$. Sie ist also mit der Rhamnose und Fucoose stereoisomer und es gewinnt den Anschein, als seien diese normalen Methylpentosen im Pflanzenreich ebenso zahlreich vorhanden, wie die Hexosen, aus welchen sie durch partielle Reduction entstehen können.

Grössere Schwierigkeiten als die Constitution der Chinovose machte uns die Aufklärung ihres Verhältnisses zum Chinovit. War derselbe das Anhydrid des Zuckers, so musste er die Formel $C_6H_{10}O_4$ besitzen, welche aber mit den Analysen des destillirten Präparates oder der schön krystallisirenden Acetylverbindung in Widerspruch stand. Die richtige Lösung dieser Frage wurde erst möglich durch die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilte Beobachtung,

dass die einfachen Zucker sich mit den Alkoholen unter dem Einfluss der Salzsäure zu Glucosiden vereinigen.

Offenbar gehört der Chinovit in diese Klasse von Verbindungen und ist nach der Bereitungsweise die Aethylverbindung der Chinovose mit der Formel $C_6H_{11}O_5 \cdot C_2H_5$. Dieselbe lässt sich leidlich mit den analytischen Resultaten von Liebermann und Giesel vereinigen, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}O_5$.

| | | |
|------|------------------------|---------------------|
| | Procente: C 50.00, | H 8.33, |
| Gef. | » » 48.98, 48.9, 48.8; | » 8.12, 8.18, 8.54. |

Die ungefähr 1 pCt. betragende Differenz im Kohlenstoff ist nicht so auffallend, da es sich um ein amorphes, hygroskopisches Product handelt. Dieser Uebelstand fällt weg bei der schön krystallisirenden Acetylverbindung, und hier lässt dann auch die Uebereinstimmung zwischen den von Liebermann und Giesel gefundenen Zahlen und den aus der neuen Formel berechneten Werthen nichts zu wünschen übrig.

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_5 \cdot C_3H_5(C_2H_3O)_3$.

| | | |
|------|-------------------|--------------|
| | Procente: C 52.8, | H 6.92. |
| Gef. | » » 52.77, 52.62, | » 6.95, 6.9. |

Alle Zweifel an der Richtigkeit der neuen Formel werden endlich beseitigt durch den später gelieferten Beweis, dass der Chinovit bei der Spaltung mit verdünnten Säuren neben Chinovose reichliche Mengen von Aethylalkohol liefert. Der Name Chinovit wird dadurch überflüssig und ist entsprechend der zuvor gebrauchten Nomenclatur der Alkoholglucoside durch Aethylchinovosid zu ersetzen. Die Entstehung des letzteren aus dem Chinovin ist leicht zu erklären; denn zur Spaltung des Alkaloïds wird alkoholische Salzsäure benutzt, welche die zunächst entstehende Chinovose wenigstens theilweise in die Aethylverbindung verwandelt. Letztere hat offenbar auch Hlasiwetz wahrscheinlich gemischt mit unveränderter Chinovose unter Händen gehabt. Da er aber den hygroskopischen Syrup weder durch Lösen in Aether, noch durch Destillation reinigte, so konnte er durch Zufall bei der Analyse Zahlen erhalten, welche annähernd mit der jetzt von uns für die Chinovose festgestellten Formel $C_6H_{12}O_5$ übereinstimmen.

Chinovose.

Die Darstellung und die Eigenschaften des Aethylchinovosids (Chinovit) sind so ausführlich beschrieben, dass wir den früheren Angaben kaum etwas zuzufügen haben. Wir machen nur darauf aufmerksam, dass das reine Präparat in absolutem Aether vollständig und leicht löslich sein muss und dass dasselbe die Fehling'sche Lösung selbst beim längeren Kochen nur sehr schwach reduciren darf.

Die Spaltung der Verbindung in Chinovose und Alkohol findet beim Erhitzen mit verdünnten Säuren auf dem Wasserbade ziemlich

rasch statt. Handelt es sich um die Isolirung des Zuckers, so ist eine 5procentige Schwefelsäure anzuwenden. In anderen Fällen wird man eine 5procentige Salzsäure vorziehen, weil sie rascher wirkt.

Zur Bereitung der Chinovose wird dem entsprechend 1 Theil der syrupförmigen Aethylverbindung mit 3 Theilen 5procentiger Schwefelsäure in einem mit Luftkühler versehenen Kolben in siedendem Wasser $1\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt. Dann verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, vertreibt den in der Flüssigkeit enthaltenen Alkohol durch Kochen, behandelt die schwach gelb gefärbte und etwas getrübe Lösung mit reiner Thierkohle und neutralisirt das heisse Filtrat mit reinem Baryumcarbonat. Die abermals filtrirte Flüssigkeit hinterlässt jetzt beim Verdampfen auf dem Wasserbade die Chinovose als schwach gelben Syrup, welcher nur noch eine Spur Asche enthält und von kleinen Mengen unveränderten Aethylchinovosids durch Auslaugen mit Aether befreit werden kann. Der Zucker hat einen süssen und zugleich etwas bitteren Geschmack. Er löst sich sehr leicht in Wasser und auch in absolutem Alkohol, dagegen zum Unterschied von der Aethylverbindung sehr schwer in absolutem Aether. Er zeigt alle gewöhnlichen Reactionen der Zucker. So färbt er sich beim Erwärmen mit Alkalien gelb, reducirt die Fehling'sche Lösung beim Kochen ausserordentlich stark und liefert beim Erwärmen mit essigsauerm Phenylhydrazin das später beschriebene Osazon. Desgleichen wird er von Bromwasser in eine Säure verwandelt, zu deren Studium aber unser Material nicht ausreichte.

Für den Nachweis des Alkohols, welcher neben dem Zucker aus der Aethylverbindung entsteht, diente folgender, unter besonderen Vorichtsmaassregeln ausgeführter Versuch. 8 g Aethylchinovosid, welches in absolutem Aether völlig löslich war, wurden in 25 ccm Wasser gelöst und die Flüssigkeit unter öfterem Ersatz des verdampfenden Wassers so lange gekocht, bis sicher aller Alkohol und Aether, welcher dem Präparate von der Darstellung her anhaftete, entfernt waren. Die schliesslich mit Thierkohle entfärbte und geklärte Flüssigkeit reducirte die Fehling'sche Lösung ausserordentlich schwach. Sie wurde nun mit soviel rauchender Salzsäure versetzt, dass sie 5 pCt. der letzteren enthielt, dann am Rückflusskühler 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und schliesslich zur Gewinnung des Alkohols abdestillirt. Das Destillat, dessen Volumen ungefähr $\frac{1}{3}$ der Gesamtflüssigkeit betrug, schied auf Zusatz von viel trockenem Kaliumcarbonat den Alkohol als gelb gefärbte Schicht ab, welche abgehoben und nochmals aus dem Wasserbad destillirt wurde. Das so gewonnene Product, dessen Menge 0.9 g betrug, zeigte alle Reactionen des Aethylalkohols. Um jeden Irrthum auszuschliessen, wurde dasselbe noch in Jodäthyl verwandelt und dessen Siedepunkt bestimmt. (Gefunden $71-72^{\circ}$.)

Phenylchinovosazon, $C_6H_{10}O_3(N_2H \cdot C_6H_5)_2$.

Für den Versuch benutzten wir ein Präparat von Aethylchinovosid, welches in der gewöhnlichen Weise hergestellt und in absolutem Aether völlig löslich war. 2 g Syrup, welcher Fehling'sche Lösung nur äusserst schwach reducirte, wurden mit 5 ccm einer 5procentigen Salzsäure eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit reducirte jetzt ungefähr die 80fache Menge der Fehling'schen Lösung.

Zur Bereitung des Osazons wurde sie nach dem Erkalten mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, mit Essigsäure wieder schwach angesäuert, durch Schütteln mit wenig Thierkohle geklärt und das Filtrat auf 20 ccm verdünnt. Als dasselbe nach Zusatz von 3 g reinem Phenylhydrazin und 3 g 50procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzt wurde, begann nach etwa 15 Minuten die Abscheidung von feinen, gelben Nadeln. Nach einer Stunde betrug ihre Menge 0.5 g, nach weiterem 4stündigen Erhitzen wurden noch 0.7 g erhalten, welche etwas dunkler gefärbt waren. Das Osazon wurde filtrirt, erst mit kaltem Wasser, dann mit wenig kaltem Alkohol, welcher die dunkle Färbung beseitigt, und zuletzt mit Aether gewaschen. Die Ausbeute betrug, wie die obigen Zahlen zeigen, 60 pCt. des angewandten Zuckers. Das Osazon wird am besten aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Löst man es in etwa 40 Theilen desselben und verdampft dann auf $\frac{1}{3}$ des Volumens, so scheidet sich die Substanz bald in gelben, mikroskopisch feinen, meist zu Büscheln verwachsenen Nadeln ab. Für die Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_3$.

Procente: C 63.16, H 6.43, N 16.37.

Gef. » » 62.88, » 6.64, » 16.2.

Wird das Osazon aus dem rohen Zucker, welcher in Aether nicht ganz löslich ist, bereitet, so ist es durch eine kohlenstoffärmere Verbindung verunreinigt, welche den Kohlenstoffgehalt um 1 bis $1\frac{1}{2}$ pCt. herabdrückt und durch Krystallisation schwer zu entfernen ist.

Das Chinovosazon schmilzt bei raschem Erhitzen bei $193-194^{\circ}$ (uncorr.) zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, in welcher nach kurzer Zeit Gasentwicklung stattfindet. Von rauchender Salzsäure wird es schon bei Zimmertemperatur in Phenylhydrazin und das betreffende Oson gespalten. Es ist in Wasser fast unlöslich, in Aether, Chloroform und Benzol sehr schwer löslich und verlangt selbst von kochendem Alkohol ungefähr 35—40 Theile; am leichtesten wird es von heissem Eisessig aufgenommen. Durch die schwerere Löslichkeit in Alkohol und den höheren Schmelzpunkt unterscheidet es sich von dem isomeren Phenylrhamnosazon.

Verwandlung der Chinovose in Methylfurfurol.

Die Reaction verläuft ziemlich glatt, wenn man das Verfahren anwendet, welches Tollens und Günther¹⁾ für die quantitative Bestimmung der Pentosen empfehlen.

2 g des gereinigten Zuckers wurden mit der 20fachen Menge 12procentiger Salzsäure destillirt unter stetem Ersatz der verdampfenden Flüssigkeit. Die Operation dauerte 4 Stunden und lieferte 400 ccm Destillat, welches mit Soda neutralisirt, mit Kochsalz gesättigt und von Neuem destillirt wurde. Als die Sättigung mit Kochsalz und die Destillation zum zweiten Male wiederholt wurde, ging das Methylfurfurol mit wenig Wasser in schwach gelben Oeltropfen über. Für die Bestimmung des Siedepunktes reichte unser Material nicht aus. Im Uebrigen zeigte es alle charakteristischen Reactionen des δ -Methylfurfurols. So färbte es Papier, welches mit Anilinacetat getränkt ist, erst gelb, später orange, ferner nahm seine alkoholische Lösung über concentrirte Schwefelsäure geschichtet bald eine prächtig grüne Farbe²⁾ an. Um endlich jeden Zweifel zu beseitigen, wurde der Rest des Präparates nach den Angaben von Hill und Jennings³⁾ in Methylbrenzschleimsäure verwandelt. Diese Operation gelingt so leicht, dass man sie mit 0.2 g ausführen kann. Die Säure schied sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen, kurzen, meist sechsseitigen Prismen oder Platten ab, welche der Beschreibung von Hill und Jennings durchaus entsprachen. Nur der Schmelzpunkt wurde anfänglich bei der krystallisirten Säure nicht constant gefunden, denn die Schmelzung begann bereits gegen 100° , um erst bei 107 — 108° zu enden. Als aber die einmal geschmolzene Säure nach dem Festwerden und Pulvern wieder geprüft wurde, wurde der Schmelzpunkt zwischen 107 — 109° gefunden, was mit der Angabe von Hill und Jennings (108 — 109°) hinreichend übereinstimmt.

Schliesslich sagen wir Hrn. Dr. Lorenz Ach für die Hülfe, welche er uns bei obigen Versuchen leistete, herzlichen Dank.

1) Diese Berichte 24, 3574.

2) Maquenne, Compt. rend. 109, 572.

3) Proceedings of the American Academy 1892, 193.
