

1) Aus ihrem Verhalten beim Kochen mit verdünnten Säuren, wobei sie unter Stickstoffentwicklung zerfällt und *p*-Nitrophenol liefert.

2) Aus ihrem Verhalten gegen Anilin. Lässt man moleculare Mengen des Aethers und Anilin in alkoholischer Lösung einige Zeit stehen, so scheiden sich gelbe, seidenglänzende Nadeln von *p*-Nitrodiazoamidobenzol $C_6H_4(NO_2)N:N.NHC_6H_5$ ab, welche, aus Benzol umkrystallisirt, bei 148° schmelzen (Noelting 148°).

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_4O_2$.

Procente: N 23.1.

Gef. » » 23.2.

3) Aus der Bildung von *p*-Nitrobenzolzophenol $C_6H_4(NO_2)N:NC_6H_4OH$ durch Einwirkung von Phenol. Der Azokörper bildet braunrothe, bronzeglänzende Blättchen, Schmp. 207° (Noelting 211°). Sein Acetylderivat, fleischfarbige Nadelchen, schmilzt bei 146° ; denselben Schmelzpunkt besitzt ein zur Identificirung direct aus *p*-Nitrodiazobenzol dargestelltes Präparat.

Das verschiedene Verhalten der Silber- und der Natriumverbindungen des *p*-Nitrodiazobenzols ist am einfachsten durch die Annahme zu erklären, dass erstere das Sauerstoffsalz $C_6H_4(NO_2)N:NOAg$, letztere das Stickstoffsalz $C_6H_4(NO_2)NNa.NO$ ist.

Für die Formel des Natriumsalzes spricht ausser den von Schraube und Schmidt angeführten Beobachtungen auch sein Verhalten gegen salzsaures Anilin, womit es nicht das charakteristische *p*-Nitrodiazoamidobenzol, sondern einen schön krystallisirenden, äusserst zersetzlichen Körper liefert, welcher bisher nicht analysirt worden ist. Aehnliche Producte liefern die salzsauren Salze des Phenylhydrazins und anderer primärer und secundärer Basen. Die Untersuchung dieser Körper wird fortgesetzt.

121. Emil Fischer: Ueber die Verbindungen der Zuckerarten mit den Mercaptanen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die leichte Bildung der Alkoholglucoside¹⁾ legte den Gedanken nahe, ähnliche Derivate der Mercaptane aufzusuchen. Dieselben verbinden sich in der That unter dem Einfluss von Säuren sehr leicht mit dem Traubenzucker und seinen Verwandten. Aber die Producte sind anders zusammengesetzt als die Glucoside; sie enthalten auf ein

¹⁾ Diese Berichte 26, 2400.

Mol. Zucker zwei Mol. Thioalkohol und entsprechen mithin den Derivaten der gewöhnlichen Aldehyde, welche Baumann Mercaptale¹⁾ genannt hat.

Die Reaction scheint für alle Aldosen und für alle aliphatischen Thioalkohole gültig zu sein, sie versagte aber bei dem Thiophenol und ebenso bei der Fructose und Sorbose. Genauer beschrieben sind später die Aethylmercaptale des Traubenzuckers und der Galactose, sowie die Amylverbindung des ersteren. Isolirt wurden auch die Aethylmercaptale der Mannose, Arabinose, Rhamnose und α -Glucoseheptose. Qualitativ geprüft wurde die Reaction noch für die Xylose, Maltose und den Milchzucker.

Die Bildung der Mercaptale erfolgt so leicht, dass man dieselbe gewiss in einigen Fällen mit Vortheil zur Erkennung und Isolirung bekannter oder neu aufgefunderer Zucker benutzen kann. Hierfür dürften die Amylverbindungen wegen der geringen Löslichkeit am meisten geeignet sein.

Die Beständigkeit der Producte macht es ferner wahrscheinlich, dass auch die entsprechenden Sauerstoffverbindungen existiren und vielleicht neben den Glucosiden aus Alkoholen und Zucker entstehen. Andererseits darf man erwarten, dass unter veränderten Bedingungen statt der Mercaptale die Thioglucoside erhalten werden.

Beachtenswerth scheint mir endlich die Beobachtung, dass der Schwefelwasserstoff im Gegensatz zu den Mercaptanen auf die Aldosen bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von starker Salzsäure keine sichtbare Wirkung ausübt.

Glucoseäthylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(SC_2H_5)_2$.

Um das theuere Mercaptan völlig auszunützen, ist es zweckmässig, den Zucker in kleinem Ueberschuss anzuwenden. Dem entspricht folgende Vorschrift:

70 g reiner, fein gepulverter Traubenzucker werden in einer geräumigen Glasflasche mit weitem Stopfen in 70 g rauchender Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 bei Zimmertemperatur durch Schütteln gelöst, dann in Eis gekühlt und dazu 40 g käufliches Aethylmercaptan in 4 Portionen unter kräftigem Umschütteln zugefügt. Das Mercaptan, welches anfangs als Oel auf der wässrigen Lösung schwimmt, wird bei anhaltendem Schütteln zum grössten Theil gelöst. Nach kurzer Zeit erwärmt sich dann die Mischung gelinde. Wird dieselbe wieder abgekühlt, so beginnt nach 10—20 Minuten die Krystallisation des Mercaptals und die Masse färbt sich gleichzeitig schwach röthlich. Nach 4 Stunden wurde der dicke Krystallbrei auf der Pumpe abgesogen, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und scharf abgepresst. Die Ausbeute an Rohproduct betrug 59 g. Das-

¹⁾ Diese Berichte 18, 884.

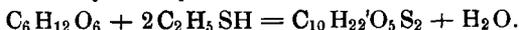
selbe wurde zunächst aus der vierfachen Menge heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt und lieferte dann 47 g eines nahezu geruchlosen schneeweissen Präparates. Zur Analyse wurde dasselbe noch 2 Mal aus heissem Wasser und schliesslich wieder aus heissem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{22}O_5S_2$.

Procente: C 41.96, H 7.69, S 22.37.

Gef. » » 42.03, » 7.82, » 22.6.

Das Glucosäthylmercaptopal entsteht mithin nach der Gleichung



An Stelle der Salzsäure kann man bei obigem Verfahren andere Säuren benutzen. So wirken Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.49 oder 50procentige Schwefelsäure in denselben Mengen ebenso rasch. Selbst verdünnte Salzsäure oder sogar Salpetersäure vom spez. Gew. 1.16 bewirken allerdings viel langsamer die Bildung des Mercaptals; dasselbe erreicht man endlich mit 50procentiger Chlorzinklösung. Aber die starke Salzsäure dürfte doch in den meisten Fällen vorzuziehen sein.

Das Glucoseäthylmercaptopal schmeckt bitter und schmilzt bei 127—128° (uncorr.). Bei höherer Temperatur destillirt es in kleiner Menge; der grössere Theil aber zersetzt sich und liefert als Destillat ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, in Aether leicht lösliches Oel, welches stark nach gebratenen Zwiebeln riecht.

In heissem Wasser und heissem Alkohol ist es leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen, feinen verfilzten Nadeln oder zuweilen auch in ganz dünnen Blättchen. In Aether und Benzol ist es sehr schwer und in kaltem Wasser auch ziemlich schwer löslich, denn die 5procentige Lösung scheidet bei Zimmertemperatur noch erhebliche Mengen der Substanz ab.

Aus diesem Grunde wurde das optische Drehungsvermögen bei 50° bestimmt. Eine wässrige Lösung, welche 4.878 pCt. enthielt und das spez. Gew. 1.002 besass, drehte bei 50° im 2 dcm-Rohr im Mittel verschiedener Ablesungen 2.91° nach links; daraus berechnet sich die spec. Drehung $[\alpha]_D^{50} = -29.8$.

Das Mercaptopal ist eine schwache Säure. In verdünnten wässrigen Alkalien löst es sich in reichlicher Menge und wird daraus durch Mineralsäuren, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, wieder abgeschieden. Das Kalisalz ist in conc. kalter Kalilauge ziemlich schwer löslich. Die Natriumverbindung wird in sehr feinen Nadeln von der Formel $C_{10}H_{21}S_2O_5Na$ erhalten, wenn man das Mercaptopal in der fünffachen Menge Methyl- oder Aethylalkohol, welcher etwas mehr als die berechnete Menge Natrium enthält, in gelinder Wärme auflöst und dann die Flüssigkeit stark abkühlt. Für die Analyse wurde das Präparat bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{21}S_2O_5Na$.

Procente: Na. 7.46.

Gef. » » 7.3.

Das Salz ist in warmem Alkohol leicht löslich. Von Wasser wird es theilweise zerlegt unter Rücklassung von Mercaptal. Dieses wird auch regenerirt, wenn man die Lösung des Natriumsalzes in Methylalkohol mehrere Stunden mit Jodmethyl auf 60° erhitzt. Lässt man dagegen zu der stark alkalischen wässrigen Lösung des Mercaptals überschüssiges Jodmethyl zutropfen und erwärmt es zum Schluss gelinde, so entsteht ein in Wasser und auch in Aether schwer lösliches dickes Oel, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt wurde.

Das Glucosemercaptal reducirt kochende Fehling'sche Lösung gar nicht. Es wird weder von freiem, noch von essigsauerm Phenylhydrazin in ätherischer, beziehungsweise wässriger Lösung selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° verändert. Dagegen wirken verdünnte Mineralsäuren hydrolysirend. Erhitzt man z. B. dasselbe mit 5procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade, so macht sich sehr bald der Geruch des Mercaptans bemerkbar und nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde zeigt die Flüssigkeit die Reactionen des Traubenzuckers; denn sie reducirt sehr stark die Fehling'sche Lösung und liefert reichliche Mengen von Glucosazon. Dieselbe Spaltung wird durch Quecksilberchlorid oder Silbernitrat bewirkt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur findet dieselbe langsam statt. Beim Kochen ist sie, wenn ein Ueberschuss des Metallsalzes angewandt wird, nach einigen Minuten beendet. Wird Sublimat benutzt, so scheidet sich das Mercaptan in Form des Salzes C_2H_5SHgCl ab.

Auch Brom und salpetrige Säure wirken in wässriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Mercaptal zerstörend ein. In beiden Fällen entsteht neben Traubenzucker ein schwefelhaltiges Oel.

Von Permanganat wird das Mercaptal in kalter alkoholischer Lösung rasch oxydirt. Verwendet man dabei auf 1 Mol. desselben 4 Atome Sauerstoff, so entsteht eine schwefelhaltige Säure, welche noch ein Derivat des Traubenzuckers ist und ein in Alkohol leicht lösliches Kalisalz bildet.

In der doppelten Menge rauchender Salzsäure (1.19 spez. Gew.) löst sich das Glucosemercaptal bei gewöhnlicher Temperatur rasch auf und erfährt dadurch eine langsame Veränderung. Die Flüssigkeit färbt sich bald roth, riecht nach Mercaptan und scheidet allmählich ein Oel ab. Diese Zersetzung ist erst nach mehreren Tagen beendet. Dabei entsteht in reichlicher Menge ein in Wasser und Alkohol sehr leicht löslicher schwefelhaltiger Körper, welcher die Fehling'sche Lösung nicht reducirt.

Das Glucoseäthylmercaptal ist nicht giftig. Nach einer gütigen Privatmittheilung des Herrn Professor v. Mering bewirken 2 g des Präparates bei Kaninchen und 4—5 g bei mittelgrossen Hunden keinerlei Störung des Allgemeinbefindens. Da der Harn der Thiere nach links dreht und nach dem Kochen mit Säuren reducirt, so scheint die Substanz unverändert durch den Körper zu gehen.

Galactoseäthylmercaptal.

Die Verbindung wird in der gleichen Weise wie die vorhergehende erhalten, nur ist es nöthig, beim Lösen des Zuckers auf 50—60° zu erwärmen. Bei Anwendung von 15 g Galactose, 15 g Salzsäure und 10 g Aethylmercaptan begann beim kräftigen Durchschütteln die Reaction nach etwa 10 Minuten unter wahrnehmbarer Erwärmung. Die Mischung blieb dann stehen, bis sie völlig erstarrt war. Die Krystallisation kann beschleunigt werden, wenn man eine Probe des Syrups durch Verdunsten auf einem Uhrglase zum Erstarren bringt und dann der Hauptmasse wieder zufügt. Der dicke Krystallbrei wird nach einigen Stunden scharf abgesogen, mit wenig kaltem Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen. Die Ausbeute an diesem rein weissen, fast geruchlosen Präparate betrug 17 g. Aus der Mutterlauge lassen sich noch einige Gramm desselben Productes gewinnen, so dass die Ausbeute nahezu quantitativ ist.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus heissem Wasser und heissem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{22}S_2O_5$.

Procente: C 41.96, G 7.69.

Gef. » » 41.84, » 7.87.

Sie schmilzt bei 140—142° (uncorr.) und schmeckt ebenfalls bitter. Sie löst sich leicht in heissem Alkohol und heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten rasch in feinen farblosen Nadeln aus. In kaltem Wasser ist sie so schwer löslich, dass eine 2procentige Lösung bei Zimmertemperatur sehr bald, selbst eine 1procentige auch noch im Laufe von 20 Stunden Krystalle abscheidet.

Auf die genaue Bestimmung des Drehungsvermögens wurde deshalb verzichtet. Die 1procentige wässrige Lösung zeigte bei 20° im 2 dm-Rohr eine Linksdrehung von ungefähr 0.2°.

Arabinoseäthylmercaptal. Wird eine Lösung des Zuckers in derselben Menge rauchender Salzsäure mit der gleichen Menge Aethylmercaptal stark geschüttelt, so erstarrt die Mischung nach kurzer Zeit krystallinisch. Das Product wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig Thierkohle in feinen farblosen Nadeln erhalten, welche bei 124—126° schmelzen und in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Substanz wurde ebenso wenig wie die nachfolgenden analysirt, aber bei der völligen Analogie

mit den Derivaten der Glucose und Galactose wird man über ihre Zusammensetzung kaum zweifelhaft sein können.

Mannoseäthylmercaptopal. Auf dieselbe Art dargestellt, ist ebenfalls in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und bildet auch feine Nadeln, welche gegen 128° sintern und bei 132 — 134° schmelzen.

Rhamnoseäthylmercaptopal entsteht unter den gleichen Bedingungen und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen glänzenden Nadelchen oder Blättchen, welche bei 135 — 137° schmelzen und ebenfalls in kaltem Wasser schwer löslich sind.

α -Glucoheptoseäthylmercaptopal. Zur Auflösung dieses Zuckers ist die doppelte Menge rauchender Salzsäure und gelindes Erwärmen nöthig. Die Flüssigkeit färbt sich dabei röthlich. Wird sie dann mit der dem Zucker gleichen Menge Mercaptan kräftig geschüttelt und die Mischung nach etwa 15 Minuten zur Verdunstung auf ein Uhrglas gegossen, so beginnt nach einiger Zeit die Krystallisation. Von der Mutterlauge befreit, lässt sich auch dieses Product leicht aus heissem Wasser umkrystallisiren. Schmp. 152 — 154° .

Die Xylose wird ebenfalls sehr leicht in ein Mercaptopal verwandelt, welches aber bis jetzt noch nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Auch Milchzucker und Maltose vereinigen sich in starker salzsaurer Lösung sehr rasch mit dem Mercaptan, wobei die Flüssigkeit wie in allen früheren Fällen ihre reducirende Wirkung auf Fehling'sche Flüssigkeit völlig einbüsst. Aber die betreffenden Mercaptale besitzen wenig Neigung zum Krystallisiren und lässt man ihre salzsaurer Lösung längere Zeit stehen, so tritt Hydrolyse des Zuckermoleküls ein und es resultiren die Mercaptale der einfachen Hexosen.

Ebenso rasch wie Aethylmercaptopal wirkt die käufliche Amylverbindung auf die Aldosen ein und die Producte sind noch leichter zu isoliren.

Glucoseamylmercaptopal $C_6H_{12}O_5(S C_5H_{11})_2$.

Wegen der geringen Löslichkeit des Mercaptans ist es vortheilhaft, die Menge der Salzsäure hier gegen die vorhergehenden Versuche erheblich zu vermehren. Dementsprechend wird eine Lösung von 5 Th. Traubenzucker in 20 Th. Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 mit 6 Th. Amylmercaptopal durch kräftiges Schütteln gemischt und auf etwa 35 — 40° erwärmt. Ueberlässt man dann die klare farblose Flüssigkeit sich selbst, so erstarrt sie in der Regel nach etwa 15 Minuten zu einem Krystallbrei. Jedenfalls erfolgt die Krystallisation auf Zusatz von Wasser. Die mit kaltem Wasser stark verdünnte Mutterlauge wird abgesogen und der Rückstand, dessen Menge etwa 80 pCt. des angewandten Zuckers beträgt, nach dem völligen Auswaschen aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Ueber Schwefelsäure oder bei 100° getrocknet zeigte das Mercaptopal die normale Zusammensetzung.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{34}O_5S_2$.

Procente: C 51.89, H 9.19, S 17.29.

Gef. » » 51.8, 51.7, » 9.11, 9.2, » 17.63.

Das Präparat schmilzt zwischen $138-142^{\circ}$ und ist wahrscheinlich, wie die übrigen Amylderivate, welche aus dem käuflichen Amylalkohol hergestellt werden, ein Gemisch von zwei Isomeren.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, auch in heissem Wasser löst es sich recht schwer, dagegen ziemlich leicht in heissem Alkohol. Aus diesem krystallisirt es beim Erkalten in feinen Nadeln. In verdünnten wässrigen Alkalien löst es sich kaum mehr als in Wasser. Beim Erwärmen mit 6procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade wird es in die Componenten gespalten, aber die Reaction geht langsamer von Statten, als bei der Aethylverbindung.

Auf die gleiche Art wurden die Amylmercaptale der Galactose, Arabinose und Xylose gewonnen; nur ist hier Erwärmung der Mischung überflüssig, da die Reaction spontan und in kürzester Frist erfolgte. Die beiden ersten Producte scheiden sich aus der salzsauren Lösung beim Verdünnen mit Wasser sofort in Krystallen ab, dagegen wird das Derivat der Xylose als zähes Oel gefällt.

Ganz analog den Thioalkoholen der Fettreihe verhält sich endlich das Benzylmercaptan. Seine Verbindungen mit dem Traubenzucker und der Galactose sind gleichfalls schön krystallisirende Stoffe von der Formel $C_6H_{12}O_5(S.CH_2.C_6H_5)_2$, welche demnächst von Hrn. William Lawrence näher beschrieben werden.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Lorenz Ach für seine Hülfe bei obigen Versuchen besten Dank.

122. Eug. Bamberger: Ueber Isomerieerscheinungen bei Diazokörpern.

(VI. Mittheilung über Diazoverbindungen.)

[Vorläufiger Bericht.]

(Eingegangen am 5. März.)

Der mir soeben durch die Chemikerzeitung¹⁾ bekannt gewordene Vortrag des Hrn. Schraube veranlasst mich, die folgenden, schon seit Ende November vorigen Jahres in meinem Besitz befindlichen Resultate einer Untersuchung über das β -Diazonaphtalin mitzutheilen. Seit längerer Zeit mit dem Studium der Diazogruppe beschäftigt, glaubte ich, dasselbe ungestört fortführen und die Ergebnisse dann in abgerundeter Form mittheilen zu können. In meinem und meiner

¹⁾ vom 28. Februar 1894.