

schwieriger, da sie durch Eisessig nicht in Flocken, sondern als zäher Syrup gefällt wird.

Der Vollständigkeit halber haben wir endlich den Traubenzucker mit Glycol- und Glycerinsäure combinirt.

Zur Bereitung der Glucosido-Glycolsäure wurde Traubenzucker mit der doppelten Menge Glycolsäure auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen und das erkaltete Gemisch mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Bei wiederholtem Einleiten von Salzsäure war nach 6 Tagen der Zucker fast vollständig verschwunden. Das Rohproduct wurde ebenso behandelt, wie bei der Glucosido-Gluconsäure und der schliesslich resultirende Syrup mehrmals in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, wodurch die überschüssige Glycolsäure leicht entfernt wird. Im frischgefällten Zustande ist die Glucosido-Glycolsäure flockig und sehr hygroskopisch, nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine amorphe harte Masse, welche die Fehling'sche Lösung nicht reducirt und durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in Zucker und Glycolsäure gespalten wird.

Die Glucosido-Glycerinsäure wird auf dieselbe Art dargestellt. Nur ist es vortheilhafter, hier den Traubenzucker in der dreifachen Menge Glycerinsäure bei 100° zu lösen.

461. Emil Fischer: Ueber einige Osazone und Hydrazone der Zuckergruppe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. August.)

i-Phenyl-Xylosazon.

Ebenso wie die anderen mehrwerthigen Alkohole wird der Xylit von Brom und Soda zu einer Pentose oxydirt, und letztere kann leicht in Form ihres Phenylsazons isolirt werden. Dieses Product ist aber nicht identisch mit dem Osazon der natürlichen Xylose; es unterscheidet sich davon nicht allein durch den viel höheren Schmelzpunkt und die geringere Löslichkeit, sondern auch durch die optische Inactivität. Dieses Resultat war vorauszusehen, denn der Xylit selbst ist durch intramoleculare Compensation inactiv und wird mithin bei der Oxydation ein Gemisch der beiden optisch entgegengesetzten Pentosen liefern müssen. Da es ferner für die Osazonbildung gleichgiltig ist, ob man eine Aldose oder Ketose verwendet, so halte ich die obige Verbindung, welche in ihrem gesammten Charakter den

1) E. Fischer und J. Meyer, diese Berichte 22, 1942 und 363.

Osazonen der gewöhnlichen Zucker durchaus entspricht, für die racemische Form des Xylosazons. Die Verbindung ist besonders deshalb beachtenswerth, weil sie mit dem Glucosazon verwechselt werden kann.

Der zu den nachfolgenden Versuchen benutzte Xylit wurde durch Reduction der Xylose dargestellt. Da diese Operation je nach der Ausführung recht verschiedene Resultate liefert, so mögen hier die günstigsten Bedingungen Erwähnung finden. 20 g Xylose werden in 200 ccm Wasser gelöst, auf 10^0 abgekühlt, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, und dann nach Zusatz von 100 g $2\frac{1}{2}$ proc. Natriumamalgam kräftig und andauernd geschüttelt. Durch häufigen Zusatz von Schwefelsäure wird die Flüssigkeit immer schwach sauer gehalten und Erwärmung durch zeitweises Abkühlen in Eiswasser verhindert. Ist die erste Portion des Amalgams nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde verbraucht, so wird die gleiche Menge hinzugefügt. Wenn 300 g des Reduktionsmittels auf diese Art ausgenutzt sind und bei Weitem die grösste Menge des Zuckers verschwunden ist, lässt man die Flüssigkeit schwach alkalisch werden und setzt dann das Schütteln mit neuem Amalgam fort, bis 1 ccm der Flüssigkeit nur noch 0.1 ccm Fehling'sche Lösung reducirt. Diesen Punkt erreicht man in etwa 3 Stunden bei einem Gesamtverbrauch von 400 g Amalgam. Man neutralisirt dann die Lösung mit Schwefelsäure, verdampft bis zur Krystallisation des Natriumsulfates und vermischt mit der 5fachen Menge absolutem Alkohol. Das Filtrat wird verdampft und der Rückstand abermals mit warmem, absolutem Alkohol aufgenommen. Beim Abdampfen bleibt dann der Xylit als farbloser Syrup, welcher nur Spuren von Asche enthält und für die meisten Zwecke direct verwendet werden kann; seine Menge ist ungefähr gleich der des angewandten Zuckers. Für die Oxydation wurden 5 g von diesem Syrup mit 12 g krystallisirter Soda in 40 g Wasser gelöst und nach dem Abkühlen auf etwa 10^0 5 g Brom hinzugefügt; dasselbe löste sich beim Umschütteln bald und die Anfangs rothgelbe Flüssigkeit war nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur farblos geworden. Sie wurde nun mit Schwefelsäure übersättigt und das frei werdende Brom durch schweflige Säure reducirt. Zur Bereitung des Osazons muss nun die Lösung zunächst mit Natronlauge alkalisch gemacht und durch Essigsäure neutralisirt werden. Fügt man dann 5 g reines Phenylhydrazin und die gleiche Menge 50 proc. Essigsäure hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, so beginnt nach 5—10 Minuten die Krystallisation des Osazons. Seine Menge betrug nach einstündigem Erhitzen 0.75 g, nach weiteren 3 Stunden noch 0.25 g.

Die Krystalle wurden heiss filtrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, zur Reinigung in der 100fachen Menge siedenden Alkohols gelöst und nach Zusatz der gleichen Menge

heissen Wassers langsam abgekühlt. Dabei fällt das Osazon in feinen gelben Krystallen, welche dem blossen Auge als Blättchen erscheinen, in Wirklichkeit aber aus sehr feinen Nadeln bestehen. Die Analyse, für welche dasselbe bei 105° getrocknet war, gab zwar keine ganz scharfen Resultate, aber dieselben sind doch für die Formel eines Pentosazons entscheidend.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_4O_3$.

Procente: C 62.19, H 6.1, N 17.07.

Gef. » » 61.53, 61.6, » 6.26, 6.17, » 16.74.

Das *i*-Xylosazon ist in heissem Wasser und in Aether fast unlöslich, auch vom siedenden absoluten Alkohol verlangt es etwa 100 Theile. Beim raschen Erhitzen schmilzt es zwischen 210—215° unter Zersetzung. Durch sehr geringe Verunreinigungen wird der Schmelzpunkt um 10° erniedrigt. Alle diese äusseren Eigenschaften sind denen des Glucosazons so ähnlich, dass eine Verwechslung leicht stattfinden kann.

Abgesehen von der Elementaranalyse hat man aber in der optischen Untersuchung ein sicheres Mittel, die beiden Verbindungen zu unterscheiden. Zu dem Zweck löst man, wie früher schon angegeben, 0.1 g fein zerriebenes Osazon in 12 ccm heissem Eisessig rasch auf, kühlt sofort auf Zimmertemperatur und prüft im 1 dcm-Rohr; während das *d*-Glucosazon unter diesen Umständen nach links dreht, ist das *i*-Xylosazon gänzlich inactiv.

Bei Anwendung von Natriumlicht ist die Absorption durch die gelbrothe Osazonlösung so stark, dass eine scharfe Beobachtung das Auge ausserordentlich anstrengt. Ich benutze deshalb jetzt für diesen speciellen Fall auch beim Halbschattenapparat weisses Licht und zwar das so überaus bequeme Auer'sche Gas-Glühlicht. Bei Anwendung desselben beträgt die Drehung der oben erwähnten Glucosazonlösung 0.65° nach links, während früher¹⁾ bei Natriumlicht, wo allerdings die Ablesung unsicherer war, 0.85 gefunden wurde.

Phenyl-Turanosazon.

Nach den Beobachtungen von A. Alekhine²⁾ zerfällt die Mellezitose bei partieller Hydrolyse in Glucose und Turanose. Für letztere leitet er aus der Analyse des amorphen Zuckers und seiner ebenfalls amorphen Natriumverbindung die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ ab. Durch die Güte des Hrn. Dr. Konowaloff aus Moskau erhielt ich eine Probe dieses interessanten Zuckers, und ich hielt es nicht für überflüssig, sein Phenylsazon zu untersuchen, um einerseits die oben erwähnte Formel, welche nur aus der Analyse amorpher Substanzen

¹⁾ Diese Berichte 23, 385.

²⁾ Ann. Chim. Phys. [VI], 18, 532 (1889).

abgeleitet ist, zu prüfen und andererseits die Turanose mit der von mir synthetisch gewonnenen Isomaltose zu vergleichen.

Dass der Zucker sich mit Phenylhydrazin verbindet, ist schon von Alekhine angegeben und von Maquenne bestätigt worden; aber es fehlt jede genauere Angabe über die Eigenschaften der Substanz.

Um dieselbe zu bereiten, wurden 2 g der mir übergebenen Turanose, welche noch etwas Traubenzucker enthielt, in 8 g Wasser gelöst, mit 2 g reinem Phenylhydrazin und 2 g 50 proc. Essigsäure vermischt und 2 Stunden in einem mit Kühlrohr versehenen Gefäss auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei scheidet sich das Glucosazon, welches aus dem Traubenzucker entsteht, aus, während das Turanosazon erst beim Erkalten krystallisirt und die Flüssigkeit in einen dicken Brei verwandelt. Der gesammte Niederschlag wird nach einstündigem Stehen in der Kälte möglichst stark abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, schliesslich abgepresst und dann mit 10 ccm Wasser ausgekocht; hierbei geht das Turanosazon völlig in Lösung und scheidet sich beim Erkalten alsbald wieder als äusserst fein krystallisirt, fast gallertartig aussehender, schmutzig-gelber Niederschlag aus. Derselbe wird abermals filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und abgepresst. Das Product ist noch keineswegs rein und färbt sich beim Trocknen im Vacuum braunroth; es wird deshalb am besten noch feucht 1—2 Mal aus der 20 fachen Menge 40 proc. heissen Alkohols umkrystallisirt. Das so gereinigte Product bildet äusserst feine, meist kugelig vereinigte Nadeln, welche auch beim Trocknen über Schwefelsäure ihre gelbe Farbe behalten. Für die Analyse wurde es im Vacuum bei 65° bis zum constanten Gewicht getrocknet, was 6 Stunden dauerte. Obschon die nachfolgenden Resultate nicht besonders scharf sind, so lassen sie doch über die Zusammensetzung der Verbindung keinen Zweifel und bestätigen die von Alekhine angenommene Formel der Turanose:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{20}O_9(N_2H.C_6H_5)_2$.

Procente: C 55.38, H 6.14, N 10.77.

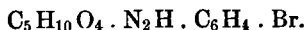
Gef. » » 54.9, » 6.44, » 10.49.

Das Phenyl-Turanosazon löst sich schon in 5 Theilen heissem Wasser völlig auf und scheidet sich daraus in der schon erwähnten, äusserst feinen, fast gallertartig erscheinenden Form ab; es ist dadurch leicht von dem viel schwerer löslichen und alsbald schön krystallisirenden Maltosazon oder auch Lactosazon zu unterscheiden. Dagegen gleicht es in diesen Eigenschaften dem Isomaltosazon; glücklicherweise weicht es aber von letzterem wieder sehr stark im Schmelzpunkte ab. Denn das reine Turanosazon schmilzt beim raschen Erhitzen erst bei 215—220° unter Zersetzung; geringe Verunreinigungen, wie sie dem rohen Producte anhaften und wie sie beim län-

geren Aufbewahren oder bei mehrstündigem Erhitzen desselben auf 105° entstehen, können allerdings den Schmelzpunkt um 20° und mehr erniedrigen.

Da nach den vorliegenden Beobachtungen die Turanose unzweifelhaft von der Isomaltose verschieden ist, und da sie ferner nach der Beobachtung von Alekhine bei der Hydrolyse nur Traubenzucker liefert, so giebt es bereits drei verschiedene Disaccharide des Traubenzuckers, welche nach dem Verhalten gegen Phenylhydrazin zu schliessen, eine sehr ähnliche Structur besitzen.

Arabinose-Parabromphenylhydrazon,



Wie schon früher kurz erwähnt¹⁾, ist diese Verbindung im Gegensatz zu den meisten Hydrazonen der Zuckergruppe in Wasser schwer löslich und kann deshalb zur Erkennung der Arabinose benutzt werden. Zur Darstellung derselben löst man 6 Theile reines *p*-Bromphenylhydrazin in 80 Theilen warmem Wasser und 20 Theilen 50procentiger Essigsäure und fügt nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur eine Lösung von 5 Theilen Arabinose in etwa 50 Theilen Wasser hinzu. Nach 5—10 Minuten beginnt die Krystallisation des Hydrazons, welches feine, farblose, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln bildet. Dasselbe wird nach einer Stunde filtrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Für die Analyse diente ein aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirtes Präparat.

Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4 \cdot \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$.

Procente: N 8.77.

Gef. » » 8.66.

Aus heissem Wasser oder aus 50procentigem warmem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt das Product nicht ganz constant zwischen 150 — 155° ; aus absolutem Alkohol oder Aceton umkrystallisirt, fängt es beim raschen Erhitzen auch gegen 150° an zu sintern, schmilzt aber erst völlig gegen 162° (corr. 165°). Die geschmolzene Masse bräunt sich dann bei derselben Temperatur langsam und zersetzt sich unter Gasentwicklung.

Das Hydrazon verlangt von heissem Wasser ungefähr 40 Theile zur Lösung und scheidet sich daraus beim Erkalten sofort wieder krystallinisch ab. In heissem, absolutem Alkohol und Aceton ist es noch schwerer löslich, krystallisirt aber aus diesen Lösungen sehr viel langsamer heraus; am leichtesten wird es von heissem 50procentigem Alkohol aufgenommen, welcher deshalb auch zum Umkrystallisiren am besten geeignet ist. Von kalter concentrirter Salzsäure

¹⁾ Diese Berichte 24, 4221.

(sp. G. 1.19) wird es leicht gelöst und nach kurzer Zeit in die Componenten gespalten.

Handelt es sich um den Nachweis der Arabinose, so verwendet man als Reagens eine Lösung von 1 Theil *p*-Bromphenylhydrazin, 3.5 Theilen 50procentiger Essigsäure und 12 Theilen Wasser, welche am besten frisch bereitet wird, da sie bei Luftzutritt ziemlich rasch verdirbt. In einer 1procentigen wässrigen Lösung von Arabinose erzeugt das Reagens, wenn man die Menge so wählt, dass auf 1 Theil Zucker ungefähr 2 Theile Hydrazin treffen, bei Zimmertemperatur schon nach einer halben Stunde eine Krystallisation des Hydrazons. Dieselbe dauert einige Stunden fort, und das Product ist nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht zu identificiren. Selbst in einer Lösung, welche nur ein halbes Procent Arabinose enthält, tritt unter denselben Bedingungen die Krystallisation nach längerer Zeit ein. Xylose und Traubenzucker geben bei der gleichen Behandlung kein Hydrazon; dass diese Probe also zur Unterscheidung der beiden natürlichen Pentosen dienen kann, ist selbstverständlich, und dass sie auch zum Nachweis der Arabinose bei Gegenwart von Xylose brauchbar ist, beweist folgender Versuch:

0.2 g Arabinose und 0.4 g Xylose wurden in 5 ccm Wasser gelöst und soviel von obigem Reagens zugefügt, dass die Mischung 0.7 g Bromphenylhydrazin enthielt. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden begann die Krystallisation, und nach 12 Stunden war der grösste Teil der Arabinose gefällt.

Zu beachten ist bei dieser Probe nur die leichte Bildung des Acetyl-Parabromphenylhydrazins¹⁾, welches beim gelinden Erwärmen des obigen Reagens oder auch schon beim längeren Stehen desselben entsteht und wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser auskrystallisirt. Aber dasselbe kann von dem Arabinose-Parabromphenylhydrazon leicht unterschieden und auch getrennt werden, weil es in heissem Alkohol sehr löslich ist.

i-Phenyl-Arabinosazon.

Der aus dem Adonit durch Oxydation entstehende Zucker liefert ein Phenylsazon, welches ich, einerseits aus theoretischen Gründen, andererseits wegen der äusseren Aehnlichkeit mit dem Osazon der *l*-Arabinose für die racemische Form des letzteren gehalten und *i*-Arabinosazon²⁾ genannt habe. Dieselbe Verbindung wurde gleichzeitig von Hrn. A. Wohl³⁾ aus der *i*-Arabinose erhalten; er fand aber den Schmelzpunkt 16° höher, wie ich, nämlich bei 163°. Um diese Differenz aufzuklären, habe ich das Product aus Adonit noch-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2191.

²⁾ Diese Berichte 26, 637.

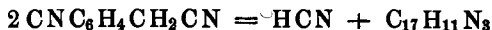
³⁾ Diese Berichte 26, 742.

mals nach der früheren Angabe dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser sorgfältig gereinigt. Dabei ist der Schmelzpunkt erheblich gestiegen, derselbe lag beim raschen Erhitzen zwischen 166 und 167° (corr. 169—170°); in der dunkelrothen Flüssigkeit trat langsam Gasentwicklung und schliesslich totale Zersetzung ein. Das Osazon bildet reingelbe, feine Nadeln und gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften sehr den activen Componenten. Wegen seines höheren Schmelzpunktes ist es als eine wahre racemische Verbindung anzusehen.

462. S. Gabriel und Theodor Posner: Zur Kenntniss des *o*-*o*₁- α -Tricyandibenzyls.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium.]
(Eingegangen am 14. August.)

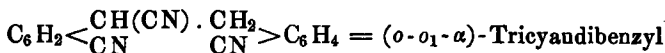
Gelegentlich der Benzoylirung des *o*-Cyanbenzylcyanids¹⁾ hatten wir ein bei 114° schmelzendes Nebenproduct von der Formel C₁₇H₁₁N₃ erhalten, welches entweder in dem angewandten rohen Dicyanid enthalten oder aus ihm durch die Einwirkung des Alkalis nach der Gleichung:



entstanden sein konnte. Die Constitution der Verbindung wurde bald aufgeklärt durch ihre Synthese aus *o*-Cyanbenzylcyanid und *o*-Cyanbenzylchlorid, welche unter dem Einflusse von Alkali im Sinne des Schemas



verläuft und ungezwungen zur Constitutionsformel



führt.

Dieses Trinitril bildet den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

Wir wollen daher die Darstellung desselben nach einem etwas abgeänderten Verfahren voranschicken, welches weit bessere Ausbeuten, als sie früher erzielt worden sind, ergiebt.

7 g *o*-Cyanbenzylcyanid und 7.5 g *o*-Cyanbenzylchlorid werden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und nach völligem Erkalten der Flüssigkeit allmählich mit 20 ccm 2.5fach normaler alkoholischer Kalilauge unter Umschwenken und Kühlung versetzt: nach 24 Stunden

¹⁾ Diese Berichte 27, 831, 835.