

anhaftet. Um die Geschichte der Isomaltose zu einem befriedigenden Abschluss zu bringen, wird wohl kein anderes Mittel übrig bleiben, als den Zucker in reinem Zustande zu isoliren.

Ich habe die Lösung dieser Aufgabe bisher nicht zu unternehmen gewagt, weil die Bereitung der hierzu erforderlichen Mengen des Rohproducts wegen der geringen Ausbeute recht mühsam und kostspielig ist.

Bei obigen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. G. Pinkus unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

584. Victor Fritz: Ueber einige Derivate des Benzoylcarbinols und des Diphenacyls.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. November.)

Die Aehnlichkeit des Benzoylcarbinols mit den Zuckerarten, welche zuerst von Zincke¹⁾ an dem Verhalten gegen alkalische Kupferlösung erkannt wurde, ist später von E. Fischer²⁾ durch die Osazonprobe noch schärfer gekennzeichnet worden. Dasselbe gilt auch für das Benzoin, welches ebenfalls ein Ketonalkohol ist und in Folge dessen sowohl die Fehling'sche Lösung stark reducirt, wie die Hydraxon- und Osazonreaction zeigt. Einen wesentlichen Unterschied zwischen den gewöhnlichen Ketosen und den beiden aromatischen Verbindungen fand dagegen E. Fischer³⁾, als er dieselben durch Methylalkohol und Salzsäure methylirte. Die Ketosen liefern dabei richtige Glucoside von einfacher Molekulargrösse, welche durch Säuren sehr leicht hydrolysirt werden. Das Benzoylcarbinol dagegen wird in ein dimolekulares Product verwandelt. Der Methyläther des Benzoin's endlich ist gegen verdünnte Säuren beständig und liefert zum Unterschied von den Glucosiden mit grösster Leichtigkeit ein Oxim und ein Hydraxon. E. Fischer hat aus diesen Thatsachen den Schluss gezogen, dass die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CHOH}$ für die Glucosidbildung allein nicht genügt⁴⁾.

¹⁾ P. Hünæus und Th. Zinke, diese Berichte 10, 1488.

²⁾ Diese Berichte 20, 822. ³⁾ Diese Berichte 26, 2400, und 28, 1161.

⁴⁾ Die weitere Folgerung, welche ich daraus für die Structur der Glucoside gezogen habe (diese Berichte 26, 2403), ist neuerdings von Hrn. Marchlewski bestritten worden (diese Berichte 28, 1622). Er nimmt an, dass in den Aldosen die Gruppe $\text{.CH} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{OH} \end{array}$ enthalten sei und durch directe

Esterificirung in die Glucosidform $\text{.CH} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{OR} \end{array}$ übergehe. Demgegen-

Um aber diese Ansicht noch weiter zu prüfen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Emil Fischer zunächst den schon von Möhlau¹⁾ dargestellten Phenoläther des Benzoylcarbinols untersucht. Derselbe verhält sich in der That ganz analog dem Methylbenzoïn und ist wie jenes unzweifelhaft ein Keton. Ferner habe ich das Benzoylcarbinol mit Salzsäure und Aethylalkohol äthylirt und dabei ein Product gewonnen, welches dem von E. Fischer²⁾ dargestellten Bis-Methylbenzoylcarbinol auf's Genaueste entspricht. Schliesslich versuchte ich auch den einfachen Aethyläther des Benzoylcarbinols, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$, ähnlich wie die Phenylverbindung aus Bromacetophenon und Natriumäthylat darzustellen, erhielt dabei aber ein ganz unerwartetes Resultat; als Hauptproduct entstand unter den später beschriebenen Bedingungen eine Verbindung $C_{16}H_{13}BrO_2$. Ich betrachte dieselbe als ein Bromderivat des Diphenacyls³⁾ und gebe ihr die Formel:



über mache ich darauf aufmerksam, dass die Gruppe $\begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ nach

Allem, was wir über das Verhalten der Aldosen gegen Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Oxydationsmittel wissen, gerade so wie $\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COH}$ reagiren müsste und also mit letzterer in gewissem Sinne tautomer wäre. Weshalb soll nun gerade bei der Esterbildung ein so auffälliger Unterschied zwischen dem Benzoïn bezw. Benzoylcarbinol und dem Zucker, welche sich sonst überaus ähnlich sind, zu Tage treten, wenn dabei nur die Gruppe $\begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ in Betracht käme? Zudem habe ich ja auch in der zweiten

Mittheilung über die Glucoside (diese Berichte 28, 1145) nachgewiesen, dass der Bildung derselben aus den Aldosen die Entstehung eines Zwischenproducts vorausgeht, welches ich für das betreffende Acetal halte. Damit ist die Deduction von Marchlewski vollends unhaltbar geworden.

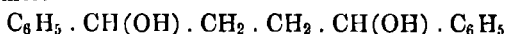
Ebenso entschieden muss ich den Schluss, welchen Hr. Marchlewski aus der Indifferenz der Glucoside gegen Phenylhydrazin bezüglich der α -Carbinolgruppe gezogen hat, nochmals bestreiten. Er will denselben jetzt durch die ganz willkürliche Behauptung retten, dass bei den Hydraziden der Oxyssäuren die Gruppe $\text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ nur wegen ihres elektro-negativen Charakters kein weiteres Phenylhydrazin fixiren könne. Dabei übersieht er aber wieder das Verhalten des Mannits und aller mehrwerthigen Alkohole, welche nicht elektro-negativer als die Glucoside sind und doch auch an der α -Carbinolgruppe kein Hydrazin aufnehmen. Die Kritik, welche ich an den Betrachtungen des Hrn. Marchlewski über die Structur der Glucoside ansübte, bleibt somit in allen Punkten zu Recht bestehend.

Emil Fischer.

¹⁾ Diese Berichte 15, 2498. ²⁾ Diese Berichte 26, 2400 u. 28, 1161.

³⁾ Claus und Werner, diese Berichte 20, 1374; Hollemann, diese Berichte 20, 3359; Kapf und Paal, diese Berichte 21, 3056.

denn sie liefert bei der Reduction mit Zinkstaub in verdünnter alkoholischer Lösung eine allerdings nicht grosse Menge von Diphenacyl und giebt bei der Behandlung mit Natriumamalgam in etwas grösserer Quantität eine Verbindung $C_{16}H_{18}O_2$, welche auch aus dem Diphenacyl selbst entsteht und deshalb als das Diphenyltetramethylenglycol von der Formel:



zu betrachten ist.

Die Bildung des Bromdiphenacyls aus dem Bromacetophenon vollzieht sich unter dem Einfluss des Natriumäthylats nach der Gleichung:



Die Verbindung ist vielleicht identisch mit einem Product, welches schon Kues und Paal¹⁾ bei der Darstellung des Diphenacylmalonsäureesters beobachtet und welches vor Kurzem von A. Pusch²⁾ von Neuem untersucht wurde; letzterer giebt allerdings dem Körper die Formel $C_{18}H_{15}BrO_3$; da aber seine Analyse im Kohlenstoff und Wasserstoff mit der meinigen übereinstimmt und nur im Bromgehalt einen Unterschied von 3 pCt. ergab, da ferner der Schmelzpunkt, das Aussehen der Krystalle und die übrigen Angaben von Pusch mit meinen Beobachtungen übereinstimmen, so ist die Identität der Producte wohl möglich; denn die Verbindung könnte bei dem Versuch von Kues und Paal aus dem Bromacetophenon ohne Mitwirkung des Malonsäureäthers nur durch den Einfluss des angewandten Natriums entstanden sein.

Benzoylmethylphenyläther.

Die Verbindung ist von Möhlau durch Kochen von Bromacetophenon mit alkalischer Phenollösung dargestellt worden. Die Angaben des Entdeckers kann ich bestätigen und durch folgende ergänzen. Die Verbindung reducirt die Fehling'sche Lösung nicht; sie wird ferner in wässrig-alkoholischer Lösung, welche 5 pCt. Salzsäure enthält, bei einstündigem Erhitzen auf 100° nicht verändert; endlich ist sie durch ihr Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin als Keton charakterisirt.

Oxim. 1 Theil Benzoylmethylphenyläther wird in 20 Theilen absolutem Alkohol gelöst, 1 Theil salzsaures Hydroxylamin und die der Salzsäure entsprechende Menge Natronlauge zugegeben und die Mischung, die etwas Kochsalz abscheidet, 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt; giesst man dann die Lösung in die 4-fache Menge Wasser, so fällt das Oxim zunächst als Oel aus, erstarrt aber bald krystallinisch; lässt man mehrere Stunden bei 0° krystallisiren, so ist die Ausbeute fast quantitativ. Das abfiltrirte Rohproduct wurde

¹⁾ Diese Berichte 19, 3147.

²⁾ Diese Berichte 28, 2106.

in der 6 fachen Menge warmem Benzol gelöst und aus der filtrirten Flüssigkeit durch Zusatz von Petroläther wieder abgeschieden; nach zweimaligem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt constant.

Analyse des im Vacuum getrockneten Präparates.

Ber. für $C_{14}H_{13}NO_2$.

Procente: H 74.01, C 5.73, N 6.17.

Gef. » » 73.66, » 5.91, » 6.33.

Das Oxim schmilzt ohne Zersetzung bei $113-114^{\circ}$ (uncorr.); aus Benzol krystallisirt es in feinen farblosen, meist büschelförmig vereinten Säulen, welche nach der Beobachtung des Hrn. Dr. Klautzsch optisch zweiaxig sind und wahrscheinlich dem triclinen System angehören; es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Ligroin, ebenso wird es leicht von verdünnten Alkalien aufgenommen.

Phenylhydrazon. Das Keton wurde in der 10-fachen Menge Aether gelöst und mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt, diese Mischung dann 5 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Beim Verdampfen blieb ein dickes Oel zurück, welches in der 10-fachen Menge absoluten Alkohols gelöst wurde; als diese Flüssigkeit in der Kältemischung stark abgekühlt wurde, schied sich das Hydrazon bald krystallinisch ab und konnte dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O$.

Procente: C 79.47, H 5.96, N 9.27.

Gef. » » 79.20, » 6.09, » 9.55.

Die Verbindung ist in reinem Zustande ganz farblos, färbt sich aber an der Luft rasch gelb, später braun, und zerfließt gleichzeitig; sie schmilzt bei $85-87^{\circ}$ und ist in Aether und Benzol sehr leicht, in absolutem Alkohol etwas schwerer löslich.

Benzoylmethyl- β -Naphthyläther.

Löst man 10 g Bromacetophenon in 50 ccm absolutem Alkohol und trägt in gelinder Wärme 9 g gepulvertes β -Naphtolnatrium ein, so geht dasselbe grösstentheils in Lösung und nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des neuen Aethers; man lässt erkalten und filtrirt. Durch Verarbeitung der Mutterlauge wurde eine weitere, aber kleinere Menge desselben Productes gewonnen; sie enthält aber auch noch einen anderen bromhaltigen Körper, der in Alkohol leichter löslich ist und dadurch von der ersten Verbindung getrennt werden kann. Die Ausbeute an Benzoylmethylnaphthyläther beträgt 70 pCt. des angewandten Bromacetophenons. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, bildet der Körper feine farblose, optisch zweiaxige Nadeln, welche bei $104-106^{\circ}$ (uncorr.) schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$.

Procente: C 82.44, H 5.34.

Gef. » » 82.33, » 5.40.

Die Substanz löst sich in etwa 5 Theilen heissem Alkohol und in ca. 15 Theilen warmem Aether, sie verhält sich gegen Fehling'sche Lösung, Salzsäure u. s. w. gerade so wie die entsprechende Phenylverbindung.

Oxim. 1 Theil Benzoylmethylnaphtyläther wird in 25 Theilen absolutem Alkohol heiss gelöst, mit 1 Theil salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Natronlauge versetzt und die Mischung im geschlossenen Rohr 5—6 Stunden auf 60° erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Oxim krystallinisch aus und wird aus der Lösung in warmem Benzol durch Zusatz von Petroläther umkrystallisirt. Die reine Verbindung schmilzt bei 144—145° und bildet kurze verwachsene Säulen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{15}NO_2$.

Procente: C 77.98, H 5.42, N 5.05.

Gef. » » 77.78, » 5.61, » 4.90.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol; auch von verdünnter Natronlauge wird er bei gelindem Erwärmen rasch aufgenommen.

Bis-Aethylbenzoylcarbinol.

Dasselbe wird genau so dargestellt wie die von E. Fischer¹⁾ beschriebene Methylverbindung. Die Ausbeute betrug 85 pCt. des angewandten Benzoylcarbinols; nach dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol war das Präparat rein.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}O_4$.

Procente: C 73.17, H 7.32.

Gef. » » 73.05, » 7.53.

Die Verbindung schmilzt bei 190—192° (uncorr.); sie löst sich ungefähr in 150 Theilen heissem Alkohol oder Aether, dagegen in ungefähr 15 Theilen heissem Benzol; aus Alkohol krystallisirt sie in feinen farblosen Säulen.

Bromdiphenacyl, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Man löst 10 g Bromacetophenon in 50 g absolutem Alkohol, kühlt in einer Kältemischung und trägt allmählich eine kalte Lösung von 0.6 g Natrium in 12 g Alkohol ein; dabei scheidet sich bereits ein Theil des Bromdiphenacyls ab; man lässt die rothbraune Mischung etwa 1 Stunde in der Kältemischung stehen, bis der Geruch des Bromacetophenons verschwunden ist, filtrirt das abgeschiedene Bromdiphenacyl, giesst die Mutterlauge in die 5fache Menge Wasser und extrahirt das abgeschiedene, schwach gelbe Oel mit Aether. Wird die ätherische Lösung stark concentrirt, so scheidet sich, zumal beim Abkühlen, der Rest der Bromverbindung zum grössten Theil als schwach gelbe krystallinische Masse ab. Die Mutterlauge liefert bei weiterer

¹⁾ Diese Berichte 28, 1161.

Concentration eine neue, aber viel kleinere Menge der Krystalle; die Gesamtausbeute betrug 80 pCt. der Theorie. Zur Reinigung wurde das Product mehrmals aus warmem Aether umkrystallisirt und für die Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}BrO_2$.

Procente: C 60.57, H 4.10, Br 25.24.

Gef. » » 60.34, » 4.25, » 24.74.

Das Bromdiphenacyl schmilzt bei $161-162^{\circ}$ uncorr., nachdem es schon einige Grad zuvor etwas gesintert ist. Es krystallisirt aus Aether in farblosen, glänzenden, feinen Nadeln; in Wasser ist es sehr schwer löslich, von siedendem absoluten Alkohol verlangt es ungefähr 25 Theile und bei Zimmertemperatur ca. 50 Theile zur Lösung; von Aether sind bei Zimmertemperatur etwa 75 Theile nöthig.

Verwandlung des Bromdiphenacyls in Diphenacyl.

Kocht man eine Lösung von 1 Theil Bromdiphenacyl in 25 Theilen Alkohol mit 4—5 g Zinkstaub, so wird bald Bromzink gebildet; beim öfteren Umschütteln ist die Reaction nach 2—3 Stunden beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser ein Oel abscheidet, welches kein Brom mehr enthält. Die filtrirte Lösung wird dann in Wasser eingegossen und das abgeschiedene Oel ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers kocht man den Rückstand so lange mit Wasser, bis das bei der Reaction entstandene Acetophenon verflüchtigt ist, nimmt den Rückstand wieder mit Aether auf und lässt langsam verdunsten; dabei scheidet sich das Diphenacyl in ziemlich derben Krystallen ab; aus Alkohol umkrystallisirt bilden sie lange, feine, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt des Diphenacyls $144-145^{\circ}$ und zeigen die von Kapf und Paal angegebene charakteristische Reaction mit concentrirter Schwefelsäure.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_2$.

Procente: C 80.67, H 5.88.

Gef. » » 80.26, » 6.03.

Die Ausbeute betrug 15 pCt. des angewandten Bromdiphenacyls.

Zur weiteren Identificirung des Diphenacyls wurden noch das Dioxim und das Di-Phenylhydrazon dargestellt, welche beide den von Kapf und Paal angegebenen Schmelzpunkt besaßen.

Verwandlung des Bromdiphenacyls in Diphenyltetramethylglycol.

2 g Bromdiphenacyl wurden in 50 g Spiritus von 70 pCt. Gehalt warm gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt und zu der Flüssigkeit unter dauerndem Schütteln nach und nach 100 g $2\frac{1}{2}$ procentiges Natriumamalgam zugegeben. Die Operation dauert etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden und ist beendet, wenn eine Probe, mit Wasser versetzt, ein Oel ab-

scheidet, welches kein Halogen mehr enthält. Der Alkohol wurde jetzt grösstentheils weggedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Oel ausgeäthert. Der beim Verdampfen des Aethers bleibende Rückstand erstarrt bald krystallinisch. Die Masse wurde zunächst mit sehr wenig Benzol angerieben und abgesaugt. Die Ausbeute an diesem Product betrug 25 pCt. des angewandten Bromdiphenacyls. Die Substanz wurde jetzt in wenig warmem Benzol gelöst; beim Abkühlen schied sie sich in fast farblosen, meist büschelförmig vereinten Nadeln ab, welche mit Petroläther gewaschen wurden. Zur völligen Reinigung wurden sie nochmals in viel heissem Wasser gelöst und durch wenig Thierkohle entfärbt. Beim Erkalten krystallisirten völlig farblose Nadeln, welche bei 93 bis 94° schmolzen und für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}O_2$.

Procente: C 79.34, H 7.44.

Gef. » » 79.05, » 7.66.

Die Verbindung ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht löslich, über den Schmelzpunkt erhitzt sublimirt sie. Dass sie die oben angenommene Constitution besitzt, beweist auch ihre directe Entstehung aus dem Diphenacyl. Die Reduction des letzteren wurde ebenfalls in 70 procentiger alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam ausgeführt, und das erhaltene Product zeigte genau die oben angegebenen Eigenschaften.

585. Emil Fischer und Paul Lindner: Ueber die Enzyme einiger Hefen.

(Eingegangen am 28. November.)

Die Annahme, dass der Vergäherung der Polysaccharide durch Hefen die Hydrolyse vorausgehe, ist jetzt durch so zahlreiche Beobachtungen bestätigt worden, dass man jede anderslautende Angabe der Literatur mit Misstrauen betrachten muss.

Nichtsdestoweniger halten wir die fortwährend erneute Prüfung derselben für sehr wünschenswerth, und von diesem Gesichtspunkte aus haben wir die nachfolgenden Versuche angestellt.

Verhalten der Melibiose gegen Bierhefen¹⁾.

Das von Scheibler und Mittelmeier näher untersuchte Disaccharid wird bekanntlich von den in der Bierbrauerei gebräuchlichen

¹⁾ Dieser Theil der Untersuchung ist von uns bereits in der Wochenschrift für Brauerei vom 4. October d. J. veröffentlicht worden.