

5. Georg Pinkus: Ueber die Einwirkung von Benzhydrazid auf Glucose.

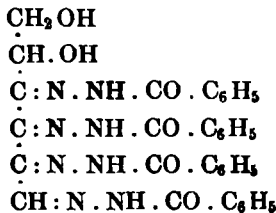
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 7. Januar.)

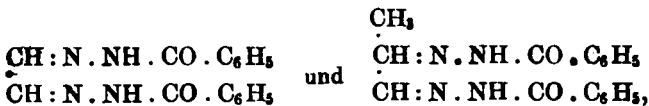
Unter dem Namen Benzosazone hat E. Davidis¹⁾ eine Klasse von Körpern beschrieben, welche aus Benzhydrazid und Zucker in alkalischer Lösung entstehen, und welche auf ein Molekül des Zuckers vier Moleküle des Hydrazids enthalten sollen. Die Entstehung solcher Producte würde eine sehr weitgehende Oxydation des Zuckermoleküls voraussetzen und in gewissem Widerspruch mit der in so vielen Fällen genau studirten Bildung der Phenylsazone stehen. Die hierdurch veranlassten Zweifel an der Richtigkeit der von Davidis gegebenen Interpretation seiner Versuche wurden noch verstärkt durch den Umstand, dass er die Reaction zwischen Zucker und dem Hydrazid in alkalischer Lösung bei hoher Temperatur sich vollziehen liess, während man bei der Darstellung der Phenylsazone bekanntlich neutrale oder essigsaurer Lösungen verwendet. Es lag deshalb die Vermuthung nahe, dass bei dem Versuche von Davidis die Glucose durch das Alkali zunächst zersetzt werde, und dass dann aus den Spaltungsproducten durch die Wirkung des Benzoylhydrazins normale Osazone entstanden seien.

Die Wiederholung der Versuche von Davidis, welche ich auf Veranlassung von Prof. Emil Fischer begann, hat diesen Schluss durchaus bestätigt.

Das vermeintliche Glucosebenzosazon von der Formel



ist nämlich nichts anderes, als ein Gemisch von den Benzoylosazonen des Glyoxals und des Methylglyoxals,



welche sich durch heissen Alkohol von einander trennen lassen.

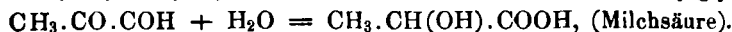
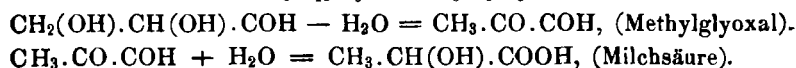
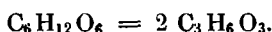
¹⁾ Diese Berichte 29, 2310.

Ich habe beide Producte, welche bisher nicht bekannt sind, synthetisch aus Glyoxal und Methylglyoxal dargestellt und mit den Producten aus Glucose identificirt. Ferner konnte ich das Methylglyoxalbenzoylosazon durch Phenylhydrazin in das entsprechende, längst bekannte Phenylsazon¹⁾ umwandeln, und endlich ist es noch gelungen, aus Glucose und Phenylhydrazin in alkalischer Lösung dieses Methylglyoxalphenylsazon zu erhalten.

Das Methylglyoxal ist bisher unter den Spaltungsproducten von Glucose durch Alkali noch nicht beobachtet worden und auch im vorliegenden Falle scheint es nicht der Wirkung des Alkalis allein seine Entstehung zu verdanken. Wenigstens ist es mir nicht gelungen, in einer durch Alkali zersetzten Zuckerlösung durch nachherigen Zusatz von Phenylhydrazin fertig gebildetes Methylglyoxal nachzuweisen. Die Gegenwart eines Hydrazins im Augenblicke der Spaltung scheint demnach für den Verlauf der Reaction von entscheidender Bedeutung zu sein.

Für die Erklärung des Auftretens von Methylglyoxal lassen sich die beiden schon bekannten Spaltungsproducte von Glucose mit Alkali, die Milchsäure und das Acetol²⁾ heranziehen.

Die nächstliegende Annahme ist wohl die, dass die Glucose sich in zwei Moleküle Glycerinaldehyd spalte und dieser sich weiter über Methylglyoxal als Zwischenproduct in Milchsäure verwandle:



Die Aufgabe des Hydrazins wäre es, das Methylglyoxal durch die Bildung des schwer löslichen Osazons der weiteren Wirkung des Alkalis zu entziehen. In der That giebt sowohl rohe, aus Glycerin mit Brom und Soda³⁾ dargestellte Glycerose wie auch reines Dioxyacetone⁴⁾, welches ich der Güte des Hrn. Piloty verdanke, beim Erwärmen in saurer Lösung viel Methylglyoxal⁵⁾. Aber diese Umwandlung findet in alkalischer Lösung nur in sehr geringem Maasse statt, während Davidis' Reaction nur bei Gegenwart von Alkali vor sich geht, und dadurch verliert die eben erwähnte Annahme der intermediären Bildung von Glycerinaldehyd bedeutend an Wahrscheinlichkeit.

1) v. Pechmann, diese Berichte 20, 2543.

2) Emmerling und Loges, diese Berichte 14, 1005; 16, 837.

3) Diese Berichte 20, 3384.

4) Piloty, diese Berichte 30, 3164.

5) Diese leichte Bildung von Methylglyoxal war es wohl auch, welche Fischer und Tafel (diese Berichte 20, 3386) veranlassten, für die Darstellung von Glycerosazon aus Glycerose ausdrücklich jedes Erhitzen zu vermeiden, obgleich dadurch der Process 8 Tage beansprucht.

Nimmt man dagegen als primäres Product das Acetol,



an, so ist die Bildung von Methylglyoxalosazon ein der Glucosazonbildung aus Fructose ganz analoger Oxydationsprocess.

Zu Gunsten dieser letzteren Anschauung sprechen 2 Versuche, welche ergaben erstens, dass Benzhydrazid ebenso wie das Phenylhydrazin ¹⁾ die Fähigkeit besitzt, das Acetol unter Osazonbildung zu oxydiren und zweitens, dass die Abscheidung des Methylglyoxalbenzosazons in alkalischer Lösung bei weitem reichlicher und schneller eintritt, als in essigsaurer.

Bei dieser Gelegenheit ist es auch gelungen, das von Laubmann ¹⁾ als Oel beschriebene Acetolphenylhydrazon krystallisirt zu gewinnen.

Glucose und Benzhydrazid.

Nach Davidis' Vorschrift wurden 10 g Glucose in 5 L. Wasser mit 35 g Benzhydrazid und 200 Tropfen (13 g) Natronlauge vom specifischen Gewicht 1.23 auf dem Wasserbade erwärmt. Als die Flüssigkeit hellroth geworden war, wozu 1–2 Stunden erforderlich waren, liess man erkalten. Geruch nach Ammoniak wurde nicht wahrgenommen. Nach 24 Stunden hatten sich 5–6 g eines braunen glitzernden Krystallpulvers abgeschieden. Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt, und mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen, bis der letztere nur noch schwach gelb gefärbt ablief (200 ccm). Der Rückstand wurde 2–3-mal mit je 2 L Alkohol je 1 Stunde lang ausgekocht und vom Ungelösten heiss filtrirt.

Die Menge des auf dem Filter gebliebenen unlöslichen Rückstandes betrug 1.2 g. Er wurde bei 100° getrocknet und direct analysirt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. C 65.3, H 4.8, N 19.0.

Gef. » 65.4, » 5.15, » 18.35.

Da die Analyse einen Mindergehalt von 0.7 pCt. Stickstoff ergab, wurde 1 g feingepulvert in 2 L Wasser suspendirt, durch Zusatz von Natronlauge in Lösung gebracht und mit Essigsäure angesäuert. Dabei fiel der Körper in fast farblosen, mikroskopischen Nadelchen aus. Die Analyse ergab, dass eine Reinigung nicht eingetreten war. Die Substanz enthielt jetzt Spuren von Asche.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. C 65.3, H 4.8, N 19.0.

Gef. » 65.0, » 5.1, » 18.3.

Sie ist fast unlöslich in den üblichen Solventien. Beim Erhitzen im Paraffinbade beginnt sie über 300° zu sintern und zersetzt sich völlig gegen 360°.

¹⁾ Laubmann, Ann. d. Chem. 243, 248.

Zum Vergleiche wurde die Verbindung von

Glyoxal mit Benzhydrazid

dargestellt: 1 g Glyoxalnatriumbisulfit wurde mit 5 ccm Wasser und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure 5 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, mit 10 ccm gesättigter Natriumacetatlösung und 200 ccm Wasser versetzt und nach Zusatz von 1 g Benzhydrazid 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit trübte sich schon nach 5 Minuten und war bald völlig von einer farblosen lockeren Krystallmasse erfüllt. Nach dem Filtriren wurde die Substanz bei 100° zur Analyse getrocknet. Die Reaction verlief quantitativ.

$C_{16}H_{14}N_4O_2$. Ber. C 65.3, H 4.8, N 19.0.

Gef. » 65.0, » 4.9, » 18.9.

Die Eigenschaften waren dieselben, wie bei dem aus Glucose erhaltenen Benzosazon. Nur der Zersetzungspunkt des synthetischen lag etwa 20° höher, bei 380°, was aber wohl auf seine grössere Reinheit zurückzuführen ist.

Die vom ungelösten Glyoxalbenzoylosazon abfiltrirten, heissen, alkoholischen Auszüge wurden 12 Stunden stehen gelassen, vom ausgeschiedenen Pulver, welches noch ein Gemenge der beiden Osazone darstellt und zur Trennung noch einmal wie das Rohproduct behandelt werden kann, abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft. Das hieraus krystallisirte Product wurde mit 250 Theilen absolutem Alkohol ausgekocht und heiss filtrirt. Beim Erkalten schied sich die gelöste Substanz in flimmernden Blättchen vom Schmp. 251—252° ab. War der Schmelzpunkt noch höher, so musste das Auskochen mit 250 Theilen Alkohol wiederholt werden. Die eingedampften Mutterlaugen gaben eine zweite, ebenso reine Krystallisation. Für die Analyse wurde der Körper bei 100° getrocknet.

$C_{17}H_{16}N_4O_2$. Ber. C 66.2, H 5.2, N 18.2.

Gef. » 65.9, » 5.5, » 18.0.

Der Körper schmilzt bei 251°—252° unter völliger Zersetzung. Er ist fast unlöslich in Wasser; von siedendem Alkohol erfordert er etwa 400 Theile, doppelt so viel von heissem Aceton. Er krystallisirt aus Alkohol in schönen lancettförmigen Blättchen, ähnlich, aber kleiner, aus Aceton. In verdünnter Natronlauge löst er sich leicht mit hellgelber Farbe und wird durch Essigsäure wieder gefällt. Die Molekulargewichtsbestimmung in Phenol durch Gefrierpunktserniedrigung ergab den Werth 286 statt des berechneten 308.

In bei weitem grösserer Menge entstand der Körper aus Glycerose.

Glycerose und Benzhydrazid.

50 ccm einer neutralen Glyceroselösung, die nach E. Fischer und Tafel¹⁾ aus Glycerin mit Brom und Soda hergestellt war und etwa 0.5 g Glycerose enthielt, wurde mit 1.5 g Benzhydrazid und 2 ccm 50-procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Sehr bald begann sich die Flüssigkeit zu trüben; das ausfallende Product war fast farblos. Seine Menge betrug nach 10-stündigem Erhitzen 1.5 g. Es wurde abfiltrirt und, wie oben angegeben, durch Auskochen mit einer ungenügenden Menge Alkohol (250 Theile) und Sammeln der leichtest löslichen Fractionen gereinigt. Durch Schmelzpunkt, Aussehen, Löslichkeit und Elementaranalyse wurde es mit dem oben erhaltenen Körper identificirt.

$C_{17}H_{16}N_4O_2$. Ber. C 66.2, H 5.2.

Gef. » 66.0, » 5.4.

Methylglyoxal und Benzhydrazid.

2 g Methylglyoxalnatriumbisulfid²⁾ wurden mit 10 ccm Wasser und 2 ccm verdünnter Schwefelsäure 5 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit Soda fast neutralisirt, mit Natriumacetat versetzt, und, nach dem Verdünnen auf 200 ccm, mit 2 g Benzhydrazid auf dem Wasserbade 2 Stunden erhitzt; das Product wurde abfiltrirt und durch Auskochen mit 250 Theilen Alkohol gereinigt.

$C_{17}H_{16}N_4O_2$. Ber. C 66.2, H 5.2.

Gef. » 66.0, » 5.5.

Nitrosoaceton selbst gab den gleichen Körper.

Verwandlung des Methylglyoxalbenzoylosazons
in Methylglyoxalphenylosazon.

Erwärmt man 1 g des Methylglyoxalbenzoylosazons mit 7 g reinem Phenylhydrazin über freier Flamme vorsichtig, so erfolgt klare Lösung. Sie wurde noch 4 Stunden im Wasserbade erhitzt und dann mit 7 ccm 50-proc. Essigsäure versetzt. Dabei fiel ein hellgelber Niederschlag, der sich beim Eingiessen in 100 ccm Wasser noch vermehrte. Die Emulsion wurde bis zum Zusammenballen des Niederschlages geschüttelt, filtrirt und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt. Die Analyse des so gewonnenen Productes gab stets 1 pCt. zu viel Kohlenstoff. Erst nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (60 Vol. Alkohol, 40 Vol. Wasser) wurden richtige Zahlen gefunden. Die Substanz wurde im Vacuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

$C_{15}H_{16}N_4$. Ber. C 71.5, H 6.35.

Gef. » 71.3, » 6.5.

¹⁾ Diese Berichte 20, 3384.

²⁾ Diese Berichte 20, 2543.

Sie zeigt denselben Schmelzpunkt 148° wie ein Präparat, welches zum Vergleich aus Methylglyoxal dargestellt war, während v. Pechmann 145° angiebt.

Dasselbe Methylglyoxalosazon entstand aus

Glucose und Phenylhydrazin

in alkalischer Lösung. 16 g Glucose, 4 L Wasser, 20 g Natronlauge vom spec. Gewicht 1.23 und 40 g Phenylhydrazin wurden 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die Temperatur stieg dabei bis 90° . Dann wurde abgekühlt und nachdem das ausgeschiedene Osazon durch anhaltendes Schütteln zusammengeballt war, filtrirt. Der Rückstand stellte eine braune klebrige Masse dar, die nach dem Verreiben mit 20 ccm Benzol und Absaugen der Mutterlauge eine schwach gelbe Substanz hinterliess vom Gewichte 4.2 g. Nach dem Umkrystallisiren aus 20 ccm Benzol erhielt man 2.4 g in undeutlichen Krystallen vom selben Schmelzpunkt wie vorhin (148°), die ebenfalls 1 pCt. Kohlenstoff zu viel enthielten.

$C_{15}H_{16}N_4$. Ber. C 71.5, H 6.35.
Gef. » 72.5, » 6.6.

Bildung von Methylglyoxal aus Dioxyceton.

1 g krystallisiertes Dioxyceton¹⁾, $CH_2(OH).CO.CH_2.OH$, wurde in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) gelöst und die Lösung destillirt. Nach dem Eindampfen auf die Hälfte wurde mit Wasser aufgefüllt und weiter destillirt. Das Destillat gab mit Phenylhydrazin sofort einen öligen Niederschlag, der schnell erstarrte. Er schmolz nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 148° und war völlig identisch mit Methylglyoxalphenylosazon.



Eine Lösung von Acetol, die nach der Vorschrift von Emmerling und Loges durch Destillation von Glucose mit festem Aetzkali hergestellt war, wurde bei Zimmertemperatur mit einer essigsauen Lösung von Phenylhydrazin versetzt. Das Hydrazon fiel als hellgelbes Oel aus, welches beim Umschütteln erstarrte. Die feste Masse wurde filtrirt und aus Benzol umkrystallisiert. Der Körper bildet dicke glänzende Krystalle vom Schmp. $100-102^{\circ}$. Er ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter in Benzol, sehr leicht in Alkohol.

$C_9H_{12}N_2O$. Ber. C 65.85, H 7.3.
Gef. » 65.6, » 7.4.

¹⁾ Piloty, diese Berichte 30, 3164.

Bildung von Methylglyoxalbenzosazon aus Acetol.

10 ccm rohe Acetollösung (s. oben) wurden mit 40 ccm Wasser und 1 g Benzhydrazid versetzt und letzteres durch Erwärmen gelöst. Die Flüssigkeit wurde in 2 Theile getheilt und der eine durch Zusatz von 3 Tropfen 45-proc. Natronlauge alkalisch gemacht, der andere mit 0.5 ccm 50-proc. Essigsäure angesäuert. Nach 1 $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade hatte sich aus der noch immer alkalischen Lösung 0.2 g Methylglyoxalbenzosazon abgeschieden, aus der essigsäuren nur 0.05 g. Beide zeigten nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt 252 $^{\circ}$.

6. C. Harries: Ueber die Aufspaltung des Sylvans zum Aldehyd der Lävulinsäure, Pentanonal.

Untersuchungen über Bestandtheile des Buchentheers. I.

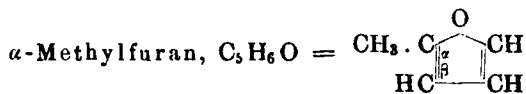
[Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 6. Januar; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Aus dem leichtflüchtigen Antheil der Theeröle von *Pinus sylvestris* hat Atterberg ¹⁾ vor längerer Zeit einen Körper isolirt, für welchen er die Formel C₅H₆O aufstellte. Er erkannte ihn als Methylfuran und legte ihm den Namen »Sylvan« bei.

Im Anschluss an eine Untersuchung über die Zuckeröle haben E. Fischer und Laycock ²⁾ die Mittheilung gemacht, dass auch Dimethylfuran und höher methyirte Furane im Vorlauf des Holztheers enthalten sind.

Ich habe nun gefunden, dass der Körper, den Atterberg wahrscheinlich unter den Händen gehabt hat, auch aus dem von 60–70 $^{\circ}$ siedenden Bestandtheil des Buchentheerkreosots gewonnen werden kann. Die Theorie lässt zwei isomere Monomethylfurane voraussehen, ein α - und ein β -Methylfuran. Durch die später beschriebene Aufspaltung zum Aldehyd der Lävulinsäure ist die Constitution des Sylvans erklärt, es ist das α -Methylfuran.



Folgendes Verfahren hat sich für die Isolirung dieser Substanz als geeignet erwiesen. Der bis 70 $^{\circ}$ siedende Vorlauf des Buchentheeröles, 150 kg Theer lieferten ca. 10 kg davon, wird zur Entfernung der Aldehyde und Ketone mit Natriumbisulfid erschöpfend behandelt,

¹⁾ Diese Berichte 13, 879.

²⁾ Diese Berichte 22, 101.