

298. A. Hilger und S. Rothenfusser: Ueber die Bedeutung der  $\beta$ -Naphthylhydrazone der Zuckerarten für deren Erkennung und Trennung.

[Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München.]

(Eingegangen am 9. Mai 1902.)

Bei eingehenden Untersuchungen über die Chemie des Leinsamenschleimes gab sich Gelegenheit, die reactionelle Bedeutung des  $\beta$ -Naphthylhydrazins gegenüber verschiedenen Zuckerarten festzustellen, insoweit deren Hydrazone in ihrem verschiedenen physikalischen Verhalten die Möglichkeit einer Trennung verschiedener Zuckerarten bieten könnten.

Es kamen in erster Linie in Betracht die  $\beta$ -Naphthylhydrazone der Galactose, Dextrose und Arabinose, deren Entstehung bei der Hydrolyse des Leinsamenschleims nachgewiesen wurde.

Es war uns besonders daran gelegen, eine individualisierende Trennung der Mischung dieser Zuckerarten zu erreichen. Unter Vorbehalt eines späteren ausführlichen Berichts soll in Folgendem das Wesen der Resultate unserer Arbeiten in dieser Richtung mitgeteilt werden.

Bevor wir jedoch über die praktische Durchführung der Trennung der genannten Zucker berichten, sind Thatsachen voranzuschicken, welche bezüglich der physikalischen und chemischen Charakteristik der  $\beta$ -Naphthylhydrazone von Lobry de Bruyn und van Ekenstein (Recueil des Travaux chimiques des Pays Bas 1896/97), abweichen.

Unsere Beobachtungen über Farbe, Löslichkeit, Schmelzpunkt der  $\beta$ -Naphthylverbindungen der Galactose, Dextrose und Arabinose folgen zunächst in folgender Tabelle.

$\beta$ -Naphthyl- hydrazone der	Galactose			Dextrose			Arabinose		
	Farbe	Schmp.	Lös- lichkeit in 96% Alkohol	Farbe	Schmp.	Lös- lichkeit in 96% Alkohol	Farbe	Schmp.	Lös- lichkeit in 96% Alkohol
nach Lobry de Bruyn u. van Ekenstein	braun	167°	0.24 %	braun	95°	5° 0	braun	141°	0.62 %
nach unseren Unter- suchungen	weiss	189° bis 190° corr.	0.0932 %	gelb- lich	178° bis 179° corr.	0.896 %	weiss	176° bis 177° corr.	0.1816 %

Es sei hier auch bemerkt, dass sowohl das  $\beta$ -Naphthylhydrazin wie die  $\beta$ -Naphthylhydrazone lichtempfindlich sind, namentlich in feuchtem Zustande.

Dargestellt wurden die Hydrazone von Lobry de Bruyn und van Ekenstein laut Originalarbeit in der Weise, dass sie der concentrirten und warmen Lösung des Zuckers eine gleiche Menge des betreffenden Hydrazins, aufgelöst in der molekularen Menge von Eisessig zufügten und stehen liessen, absaugten und umkrystallisirten. Die nach diesen Angaben, also in wässriger Lösung dargestellten  $\beta$ -Naphtylhydrazone verhielten sich jedoch unter sich verschieden. Wenn es auch gelang,  $\beta$ -Naphtylhydrazone von von den genannten Autoren angegebenen Eigenschaften zu erhalten, so zeigten sie das nächste Mal wieder wesentliche Abweichungen, sodass die Vermuthung nahe lag, dass das erhaltene Reactionsproduct nicht als rein anzusprechen sei. Auch die Elementaranalyse zeigte Abweichungen von der berechneten Formel. Eine Reihe von Versuchen im Vacuum ergab zwar bedeutend bessere, fast befriedigende Resultate, doch brachen wir dieselben in der Annahme ab, dass das Lösungsmittel nicht das geeignete sei.

Die Richtigkeit dieser Annahme zeigte sich alsbald, als wir in alkoholischer Lösung arbeiteten. Wir erhielten so sehr leicht reine und ausserordentlich gut krystallisirende  $\beta$ -Naphtylhydrazone und zwar auf folgende Weise:

#### A. Galactose- $\beta$ -Naphtylhydrazon.

1.0 g Galactose (Schmp. 166<sup>o</sup>) wird in 1 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen und 1.0 g  $\beta$ -Naphtylhydrazin (Schmp. 124—125<sup>o</sup>) unter Erwärmen in 40 ccm Alkohol 96 pCt. gelöst. Beide Lösungen werden warm zusammengefügt, filtrirt und 12 Stdn. in einem verschlossenen Gefäss stehen gelassen. Das krystallisirte Hydrazon wird alsdann abgesaugt, mit wenig Aether nachgewaschen und aus 96-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Das Trocknen erfolgt zweckmässig im Vacuum über Schwefelsäure. Das so erhaltene Galactose- $\beta$ -Naphtylhydrazon ist von weisser Farbe und zeigt, wenn ganz rein, bei raschem Erhitzen einen Schmp. von 189—190<sup>o</sup> (corr.).

0.1040 g Sbst : 0.2284 g CO<sub>2</sub>, 0.0623 g H<sub>2</sub>O. — 0.1434 g Sbst.: 0.3141 g CO<sub>2</sub>, 0.0854 g H<sub>2</sub>O. — 0.1534 g Sbst : 0.3368 g CO<sub>2</sub>, 0.0884 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 60.00, H 6.25, N 8.75.

Gef. » 59.89, 59.73, 59.87, » 6.65, 6.61, 6.4, » 9.08, 9.01, 8.96, 8.84.

#### B. Dextrose- $\beta$ -Naphtylhydrazon.

1.0 g Dextrose (Schmp. 146<sup>o</sup>) warm gelöst in 1 ccm Wasser. 1.0 g  $\beta$ -Naphtylhydrazin (Schmp. 124—125<sup>o</sup>) unter Erwärmen gelöst in 20 ccm Alkohol (96 pCt.). Beide Lösungen werden warm zusammengefügt, filtrirt und in einem verschlossenen Gefäss stehen gelassen.

Die Ausscheidung des Dextrose- $\beta$ -Naphtylhydrazons erfolgt ungleich langsamer, und zwar bei rubigem Stehen in warzenförmigen Krystallaggregaten von gelblicher Farbe. Die Ausscheidung wird

bedeutend beschleunigt durch wiederholtes Schütteln. Das Hydrazon wird abgesaugt, mit etwas Aether nachgewaschen und die Mutterlauge über Schwefelsäure aufgestellt, worauf noch reichliche Ausscheidung erfolgt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol lässt sich das Product leicht reinigen und zeigt dann bei raschem Erhitzen einen Schmp. von 177—178° (corr.).

0.1050 g Sbst.: 0.23 g CO<sub>2</sub>, 0.0599 g H<sub>2</sub>O. — 0.1594 g Sbst.: 0.3496 g CO<sub>2</sub>, 0.0906 g H<sub>2</sub>O. — 0.1496 g Sbst.: 0.3287 g CO<sub>2</sub>, 0.0863 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 60.00,

H 6.25,

N 8.75.

Gef. » 59.74, 59.81, 59.92, » 6.33, 6.31, 6.4, » 8.84, 8.86, 8.82, 8.89.

### C. Arabinose-β-Naphtylhydrazon.

1.0 g Arabinose gelöst in 1 ccm Wasser. 1.0 g β-Naphtylhydrazin warm gelöst in 40 ccm Alkohol (96 pCt.). Beide Lösungen werden wieder warm zusammengefügt und filtrirt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Arabinose-β-Naphtylhydrazon in warzenförmigen Krystallaggregaten aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol lässt es sich leicht reinigen und zeigt dann einen Schmp. von 176—177° (corr.). Es ist von weisser Farbe.

0.1683 g Sbst.: 0.3825 g CO<sub>2</sub>, 0.0968 g H<sub>2</sub>O. — 0.1591 g Sbst.: 0.3612 g CO<sub>2</sub>, 0.0918 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 62.06,

H 6.21,

N 9.65.

Gef. » 61.98, 61.91, » 6.39, 6.41, » 9.67, 9.73.

### Trennung von Galactose, Arabinose und Dextrose.

Da bei unseren Arbeiten über die Hydrolisirung des Leinsamenschleims die Gegenwart von Arabinose, Galactose und Dextrose angenommen werden konnte, wurde versucht, die β-Naphtylhydrazone dieser Zuckerarten für die Trennung und Erkennung der genannten Zucker zu benutzen, und ausserdem dafür das Verhalten des Benzylphenylhydrazins gegen Arabinose, sowie auch des Diphenylhydrazins gegen Dextrose zu verwerthen.

Es wurden 40.55 ccm einer Lösung des bei der Hydrolisirung gewonnenen Gemenges, welche 5.0 g des Zuckergemenges enthielten, im Vacuum eingedampft, dann mit 10 ccm Wasser aufgenommen und mit 10 ccm Alkohol versetzt.

Andererseits wurde Benzylphenylhydrazin<sup>1)</sup>, 6.2 g in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit der Zuckerlösung gemischt und 15—20 Stunden verschlossen stehen gelassen. Das auskrystallisirte, weisse Hydrazon wurde abgesaugt und zeigte schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol von 75 pCt. den constanten Schmp. 174°, welcher dem Arabinose-Benzylphenylhydrazon entspricht.

<sup>1)</sup> Ruff u. Ollendorff, diese Berichte 32, 3234 [1899].

Die Mutterlauge wurde nun auf dem Wasserbade abgedampft, mit 15 ccm frisch dargestellter 40-procentiger Formaldehydlösung 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und das als ölige Flüssigkeit sich abcheidende Formaldehydhydrizon ausgeäthert. Die wässrige Lösung des freien Zuckers wurde nun wiederholt eingedampft, bis der Geruch nach Formaldehyd verschwand, was durch Aufblasen eines constanten Luftstromes auf die Flüssigkeit beschleunigt wurde. Der möglichst weit eingedampfte Syrup wurde nun mit absolutem Alkohol aufgenommen, filtrirt und mit einer Lösung von 3.0 g  $\beta$ -Naphthylhydrazin und 96-procentigem Alkohol auf 100 ccm gebracht, Nach 15—20 Stunden wurde das ausgeschiedene  $\beta$ -Naphthylhydrizon abgesaugt, mit Aether nachgewaschen und durch Umkrystallisiren aus 96-procentigem Alkohol gereinigt. Es war weiss und zeigte den Schmp. 189<sup>o</sup> corr., welcher der Galactose entspricht.

In der Mutterlauge wurde nun auf verschiedene Art die Dextrose festgestellt.

Ein Theil der Mutterlauge wurde im Vacuum über Schwefelsäure aufgestellt, wobei noch reichliche Krystallisation erfolgte. Das zuerst sich ausscheidende, noch Galactose- $\beta$ -Naphthylhydrizon enthaltende Hydrizon wurde abgesaugt, worauf das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 96-procentigem Alkohol gereinigte  $\beta$ -Naphthylhydrizon der Dextrose ausfiel, welches einen Schmelzpunkt von 117<sup>o</sup> corr. hatte. Ein anderer Theil der Mutterlauge wurde wie oben mit Formaldehyd gespalten, wobei sich zeigte, dass der Formaldehyd sich auch bei der Spaltung der  $\beta$ -Naphthylhydrizone verwenden lässt. Das Ausäthern konnte jedoch mit gewöhnlichem Aether nicht bewerkstelligt werden, wohl aber war nach unseren Versuchen der Essigester vortheilhaft zu verwenden. Der Formaldehyd wurde wie oben beseitigt, der Syrup mit etwa 1 ccm Wasser aufgenommen und mit einer Lösung von Diphenylhydrazin (1.0 g in 25 ccm Alkohol) auf dem Wasserbade unter rückfliessendem Kochen gespalten. Ein Theil des Alkohols wurde sodann verdampft, mit Aether versetzt, filtrirt und das ätheralkoholische Filtrat verschlossen stehen gelassen. Die Lösung schied prachtvolle, seidenglänzende Krystalle des Dextrose-Diphenylhydrizons vom Schmp. 160—161<sup>o</sup> aus.

Weitere Erfahrungen über die Trennung von Galactose, Dextrose und Arabinose liegen in folgenden Thatsachen. Die äthylalkoholische Lösung der Zucker wurde mit einer Lösung der äquivalenten Menge von  $\beta$ -Naphthylhydrazin in Alkohol versetzt, das Ganze mit Alkohol auf die etwa 40-fache Menge des  $\beta$ -Naphthylhydrizins gebracht und 15—20 Stunden stehen gelassen.

Es fiel das Galactose- $\beta$ -Naphthylhydrizon aus, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren ganz rein war.

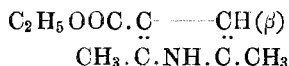
Die Spaltung der im Vacuum eingedampften Mutterlauge erfolgte wie oben. Das Extrahiren geschah mit Essigester. Der formaldehydfreie Syrup wurde mit soviel Wasser aufgenommen, dass die Krystallisationslösung die etwa 15-fache Menge 75-proc. Alkohol enthielt und mit einer Lösung der berechneten Menge Benzylphenylhydrazin in absolutem Alkohol versetzt, worauf das Benzylphenylhydrazon ausfiel. Die Verarbeitung der Mutterlauge geschah mit Diphenylhydrazin. Das Ausäthern kann hier mit gewöhnlichem Aether geschehen.

München, 8. Mai 1902.

299. D. Vorländer: Ueber die Beziehung des Wasserstoffs zu ungesättigten Elementen und Elementgruppen.

(Eingegangen am 12. Mai 1902.)

In einer Abhandlung über die Condensation von Pyrrolderivaten mit aromatischen Aldehyden<sup>1)</sup> kommt soeben F. Feist zu einem Resultat, welches ihm nach den bisher auf dem Gebiete der Condensationsreactionen gesammelten Erfahrungen unerwartet erscheint. Im besonderen findet Feist auffällig, dass der Ester



weder mit seinen Methylgruppen noch der Imidogruppe, die sämtlich »benachbart« zu einer resp. zwei Aethylendoppelbindungen im Ringe sind, mit Aldehyden reagirt, und dass Wasserstoffatome, welche selbst einer Aethylengruppe direct anhaften — in obiger Formel der  $\beta$ -Wasserstoff — labil sind und die Condensation eingehen. Da ich mich vor einiger Zeit bemüht habe, das Wort »benachbart« etwas genauer zu definiren<sup>2)</sup>, so möchte ich darauf hinweisen, dass die Schlussfolgerung Feist's mir nicht zutreffend erscheint. Die Condensationsfähigkeit des  $\beta$ -Wasserstoffs widerspricht nicht der Theorie, sondern sie ist ohne weiteres aus der Formel zu entnehmen, da der  $\beta$ -Wasserstoff, ausser mit der einen Doppelbindung rechts, auch mit der anderen Doppelbindung links in Beziehung steht. Zwischen der links befindlichen Doppelbindung, welche Feist offenbar übersehen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1648—1650 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 1633 [1901].