

lar zu entziehen. Das Salzsäuregas wirkt zwar auf das Oxycarbinol sofort ein, indem eine bräunlichroth gefärbte Lösung entsteht. Aus dieser lässt sich durch Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ein chlorhaltiger Körper gewinnen, der sich aber bisher weder durch Krystallisation noch durch Destillation im Vacuum reinigen liess, und mit dessen weiterem Studium wir noch beschäftigt sind.

Homologe des *p*-Oxytriphenylcarbinols, nämlich das *o*- und das *m*-Kresyldiphenylcarbinol, sind im unterzeichneten Laboratorium von Hrn. Zurbriggen untersucht worden. Es wird später darüber berichtet werden.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

**527. Emil Fischer und E. Frankland Armstrong:  
Darstellung der Osone aus den Osazonen der Zucker.**

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. August 1902.)

Bekanntlich werden die Phenyllosazone der Zuckerarten durch kalte, concentrirte Salzsäure<sup>1)</sup> in Phenylhydrazin und Osone gespalten. Aber die Trennung der Letzteren von der grossen Menge Salzsäure ist sehr unbequem, und wenn es sich um die Osone der Disaccharide handelt, so ist auch die Gefahr einer hydrolytischen Spaltung durch die Säure gegeben. Diese Schwierigkeit wurde uns besonders fühlbar bei den in der nachfolgenden Abhandlung beschriebenen Synthesen von Disacchariden, die nur in Form der Osazone isolirt werden konnten. Wir haben deshalb ein neues Verfahren für die Spaltung jener Osazone aufgesucht und in der Wirkung des Benzaldehyds gefunden. Dieser wird bekanntlich schon längst nach dem Vorgange von Herzfeld<sup>2)</sup> an Stelle der Salzsäure für die Spaltung der Hydrazone benutzt. Für die Osazone der gewöhnlichen Monosaccharide ist das Verfahren aber nicht brauchbar, weil sie in Wasser zu wenig löslich sind. Dieses Hinderniss fällt nun weg bei den Derivaten der Disaccharide, und hier genügt, wie wir gefunden haben, kurzes Kochen der wässrigen Lösung mit Benzaldehyd, um eine totale Abspaltung des Phenylhydrazins zu erreichen. Die Methode ist auch anwendbar bei den in heissem Wasser löslichen Osazonen der Arabinose und Xylose, und man kann allgemein voraussagen, dass die Löslichkeit

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 21, 2631 [1888]; 22, 87 [1889].

<sup>2)</sup> Herzfeld, diese Berichte 28, 442 [1895]; s. auch E. Fischer, Ann. d. Chem. 288, 144.

in heissem Wasser die wesentlichste Bedingung für die Brauchbarkeit des Verfahrens ist.

Durch die leichte Bildung der Ozone der Disaccharide wurden wir veranlasst, einige Beobachtungen über ihr Verhalten gegen Enzyme anzustellen. So weit unsere Erfahrungen bisher reichen, entspricht dasselbe demjenigen der Disaccharide selbst. So wird das Maltoson durch Hefen-Maltase in Traubenzucker und Glucoson gespalten, und bei dem Melibioson wird die Hydrolyse, gerade so wie bei der Melibiose selbst, sowohl durch Emulsin, wie durch die Enzyme der Unterhefe bewirkt.

#### M a l t o s o n.

1 Theil Phenylmaltosazon wurde in 80–100 Theilen kochendem Wasser gelöst und mit 0.8 Theilen reinem Benzaldehyd versetzt. Bei Mengen von 1–2 g genügt kurzes Kochen unter kräftigem Schütteln, um den Aldehyd zur Wirkung zu bringen. Bei grösseren Quantitäten ist es aber nöthig, den Benzaldehyd durch einen stark wirkenden Rührer mit der wässrigen Lösung zu emulgiren. Je nach dem Grade der Vertheilung dauert die Operation bei Quantitäten bis zu 20 g Osazon 20–30 Minuten. Nach dem Erkalten wird das Benzaldehydphenylhydrazon, dessen Menge nahezu der Theorie entspricht, abfiltrirt und die Mutterlauge zur Entfernung des Benzaldehyds mehrmals ausgeäthert. Die wässrige Lösung ist dann noch schwach gelb gefärbt und wird deshalb einige Minuten mit Thierkohle erwärmt, bis sie fast farblos ist. Verdampft man jetzt unter stark vermindertem Druck, so bleibt das Maltoson als wenig gefärbter Syrup zurück, der im Exsiccator zu einer glasähnlichen amorphen Masse eintrocknet. Obschon die Substanz nicht analysirt werden konnte, ist es doch nach ihren charakteristischen Reactionen nicht zweifelhaft, dass es sich um Maltoson handelt. Ihre wässrige Lösung reducirt beim Erwärmen die Fehling'sche Flüssigkeit und giebt mit essigsauerm Phenylhydrazin schon in der Kälte nach einigen Stunden einen reichlichen Niederschlag von Maltosazon. Viel schneller und vollkommener entsteht Letzteres beim kurzen Erhitzen auf dem Wasserbade. Die wässrige Lösung des Maltosons dreht schwach nach rechts. Um ein Urtheil über die Ausbeute an Maltoson zu gewinnen, wurden 5 g reines Maltosazon in der beschriebenen Weise zersetzt und die Osolonlösung nach Zusatz von essigsauerm Phenylhydrazin 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Dabei wurden 3.5 g oder 70 pCt. des angewandten Phenylmaltosazons wiedergewonnen. Man kann daraus schliessen, dass die Osonbildung ein ziemlicher glatter Vorgang ist.

Das Maltoson verbindet sich, wie zu erwarten war, auch mit anderen primären Hydrazinen; genauer untersucht wurde das Derivat des *p*-Bromphenylhydrazins. Für seine Bereitung bringt man eine

nicht zu verdünnte, wässrige Lösung mit der Hydrazinbase, der entsprechenden Menge Essigsäure und soviel Alkohol zusammen, dass eine klare Lösung entsteht, und lässt diese am besten bei Luftabschluss 1—2 Tage bei 30—50° stehen. Nach dem Verdampfen des Alkohols krystallisiert das Bromphenylmaltosazon aus und wird nach dem Waschen mit Aether aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet hellgelbe Nadelchen, welche beim schnellen Erhitzen im Capillarrohr unter Zersetzung gegen 198° schmelzen und für die Analyse im Vacuum getrocknet waren.

0.1720 g Subst.: 14.3 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{24}H_{30}O_9N_4Br_2$ . Ber. N 9.33. Gef. N 9.57.

Das Osazon ist in Aether fast unlöslich; auch in Benzol, Chloroform und Essigester löst es sich noch recht schwer. Leichter wird es von Aceton aufgenommen und durch Ligroin daraus in kleinen Nadelchen gefällt. Am schönsten krystallisiert es aus heissem Alkohol, worin es recht leicht löslich ist.

#### Verhalten des Maltosons gegen die Enzyme der Hefe.

Eine ziemlich concentrirte Lösung von etwa 1 g Maltoson wurde mit 10 ccm eines wässrigen Auszugs<sup>1)</sup> von untergähriger Bierhefe versetzt und unter Zusatz von etwas Toluol 24 Stunden bei 35° gehalten. Die durch kurzes Kochen mit einigen Tropfen Essigsäure und etwas Natriumacetat von Eiweiss befreite Lösung wurde dann in der Kälte mit essigsauerm Phenylhydrazin versetzt. Nach einigen Minuten entstand schon ein Niederschlag, der nach 2 Stunden filtrirt wurde und durch seine Unlöslichkeit in heissem Wasser als Phenylglucosazon gekennzeichnet war. Die Mutterlauge von dem ersten Osazon gab beim Erhitzen auf dem Wasserbade nochmals eine reichliche Menge von Glucosazon, weil jetzt der darin enthaltene Traubenzucker zur Wirkung kam. Eine zweite Probe von Maltoson wurde in wässriger Lösung mit frischer Bierhefe 24 Stunden bei 30° behandelt. Die Lösung enthielt dann gleichfalls eine erhebliche Menge von Glucoson.

#### Melibioson.

Es wurde aus dem Phenyl-Melibiosazon auf die zuvor beschriebene Weise gewonnen. Seine wässrige Lösung drehte schwach nach rechts. Das *p*-Bromphenylmelibiosazon, welches in der gleichen Weise wie das Maltosederivat aus dem Oson dargestellt wurde, krystallisiert aus heissem Alkohol in hellgelben Nadeln, welche, im Capillarrohr schnell erhitzt, gegen 182° schmelzen.

0.1568 g Subst.: 12.8 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{24}H_{30}O_9N_4Br_2$ . Ber. N 9.33. Gef. N 9.47.

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 27, 2988 [1894] und 28, 1430 [1895].

Wie oben schon erwähnt, wird das Melibioson von Emulsin hydrolysiert. Eine concentrirte Lösung, welche aus 3 g Melibiosazon gewonnen war, blieb mit 0.5 g Emulsin und etwas Toluol 3 Tage stehen. Die Flüssigkeit enthielt dann eine reichliche Menge von Glucoson und Galactose, welche ebenso nachgewiesen wurden, wie es zuvor für die Spaltungsproducte des Maltosons beschrieben ist. Schneller als von Emulsin wird das Melibioson von Unterhefe angegriffen. Eine Probe, die nur 24 Stunden bei 35° mit frischer Unterhefe in Berührung war, enthielt eine grosse Menge von Glucoson, während die gleichzeitig gebildete Galactose vergohren war.

Ganz unter den gleichen Bedingungen lässt sich die Spaltung des Phenyllactosazons mit Benzaldehyd durchführen. Etwas unbequemer wird dagegen das Verfahren bei den Osazonen der Pentosen, welche in Wasser erheblich schwerer löslich sind. Wir haben deshalb beim Phenylarabinosazon zur Lösung nicht allein 150 Theile kochendes Wasser, sondern auch noch die gerade erforderliche Menge Alkohol angewandt und dann die Spaltung mit dem Benzaldehyd in der gewöhnlichen Art vorgenommen.

**528. Emil Fischer und E. Frankland Armstrong:  
Synthese einiger neuer Disaccharide<sup>1)</sup>.**

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. August 1902.)

Das älteste künstliche Disaccharid, die Isomaltose, wurde durch Einwirkung von kalter, starker Salzsäure auf Traubenzucker gewonnen<sup>2)</sup>. Das Verfahren ist zwar auf die Isomeren der Glucose anwendbar, hat aber den Nachtheil, dass es nur kleine Mengen von Disaccharid neben grossen Quantitäten von dextrinartigen Producten liefert. Wir haben uns deshalb bemüht, die Einwirkung der Acetochlorglucose<sup>3)</sup> und analoger Substanzen auf die Natriumverbindungen der Hexosen, welche man schon wiederholt zum künstlichen Aufbau des Rohrzuckers versucht hat, zu einer brauchbaren Synthese von

<sup>1)</sup> Diese Mittheilung ist eine Erweiterung der Abhandlung, welche wir am 7. Februar 1901 der Berliner Akademie der Wissenschaften gemacht haben. Sitzungsberichte 1901, 123. Vergl. Chem. Centralblatt 1901, I, 679.

<sup>2)</sup> E. Fischer, diese Berichte 23, 3687 [1890].

<sup>3)</sup> Dem Vorschlag von Hugh Ryan, Journ. Chem. Soc. 75, 1054 [1899], sowie Koenigs und Knorr (Kgl. bayer. Akad. d. Wissensch. 1900, XXX, Heft I) folgend, brauchen wir diesen Namen an Stelle von Acetochlorhydrose.