

47. A. Mütter und B. Tollens: Ueber die Fucose und die Fuconsäure und die Vergleichung der Eigenschaften derselben mit den von Votoček für die Rhodeose und Rhodeonsäure angegebenen.

(Eingegangen am 4. Januar 1904.)

I. Ueber einige Phenylhydrazin-Derivate der Fucose¹⁾.

1. Fucose-Diphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_4:N_2(C_6H_5)_2$.

Es schied sich allmählich in schönen, weissen, mikroskopischen Nadelchen ab, als wir 3 g Fucose, 20 ccm Wasser, 3.4 g Diphenylhydrazin und einige Tropfen Pyridin mit so viel 96-procentigem Alkohol, dass die Mischung klar wurde, zerrührten. Nach dem Umkrystallisiren aus 95—96-procentigem Alkohol zeigten die Nadeln den constanten Schmp. 198°.

$C_{18}H_{32}N_2O_4$. Ber. C 65.39, H 6.72, N 8.47.
Gef. » 65.82, 65.39, » 6.73, 6.59, » 8.46, 8.46.

Das Hydrazon ist in Wasser und in Aether fast oder ganz unlöslich, schwer in verdünntem Alkohol und leichter in 96-procentigem Alkohol löslich.

2. Fucose-Methyl-phenyl-hydrazon, $C_6H_{12}O_4:N_2(C_6H_5).CH_3$.

Dies Hydrazon schied sich allmählich in schönen, weissen Nadelchen ab, als 3 g Fucose, 20 ccm Wasser, 2.8 g Methyl-phenylhydrazin und so viel 96-procentiger Alkohol, wie zur Klärung erforderlich war, 10 Minuten lang unter Umrühren auf dem Wasserbade gelinde erhitzt worden waren. Der Schmelzpunkt lag zuerst bei 163—164° und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser mit Alkohol bei 177°.

$C_{13}H_{20}N_2O_4$.
Ber. C 58.15, H 7.53, N 10.47.
Gef. » 59.59²⁾, 59.01, 59.12, » 6.66, 7.50, 7.52, » 10.57, 10.45.

Das Methyl-phenyl-hydrazon ist dem Diphenylhydrazon im allgemeinen ähnlich, doch ist es den Lösungsmitteln leichter zugänglich als jenes.

0.381 g drehten, in Pyridin zu 20 ccm gelöst, im 200 mm-Rohr des Quarzkeilapparates 0.4 Skalentheile nach rechts, also $[\alpha]_D = +3.6^\circ$.

¹⁾ Aus der Göttinger Dissertation von Dr. A. Mütter. 1903.

²⁾ Woher der geringe Ueberschuss an Kohlenstoff kommt, wissen wir nicht.

3. Fucose-Benzyl-phenyl-hydrazon, $C_6H_{12}O_4:N_2(C_6H_5).C_7H_7$.

Es schied sich aus 3 g Fucose, 20 ccm Wasser, 2.8 g Benzyl-phenyl-hydrazin und etwas Alkohol nach 10 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade über Nacht in gelblichen, bei 161° schmelzenden Flocken aus.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz das weiss gewordene Präparat bei 172—173°.

$C_{19}H_{24}N_2O_4$. Ber. C 66.22, H 7.04, N 8.14.
Gef. » 66.67, 66.73, 65.96, » 7.52, 7.89, 7.40, » 8.14.

Das Hydrazon ist dem Methyl-phenyl-hydrazon in seinen Löslichkeitsverhältnissen ähnlich. $[\alpha]_D = +9.1^\circ$.

4. Versuche zur Darstellung von Fucose-Phenylsazon.

Nach den mit Günther¹⁾ ausgeführten Versuchen des Einen von uns liefert die Fucose ein bei 158—159° schmelzendes Osazon; die der Fucose optisch isomere Rhodeose (s. folg. Abth.) Votoček's giebt dagegen ein bei 170—172° schmelzendes Osazon.

Um näheren Aufschluss über diese Differenz zu gewinnen, haben wir gesucht, das Fucose-Osazon nach E. Fischer's allgemeiner Vorschrift wiederherzustellen, indem wir 2 g Fucose, 4 g salzsaures Phenylhydrazin, 6 g essigsäures Natrium und 40 ccm Wasser im Wasserbade erhitzen.

Wir erhielten in der That einen gelben Niederschlag, der nach dem Waschen mit 80-procentigem Alkohol citronengelb wurde und bei 155—156° schmolz; beim Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Farbe jedoch stets heller, der Schmelzpunkt stieg auf 165—166°, 169—170°, und schliesslich wurde ein fast weisses, körniges, unter dem Mikroskop aus Nadeln und rundlichen Theilen bestehendes Product erhalten, welches bei 165—166° schmolz.

Wie die Analyse zeigte, war dies nicht das gewünschte Phenylsazon, sondern das Phenylhydrazon der Fucose:

$C_{12}H_{18}N_2O_4$. Ber. C 56.19, H 7.88, N 10.95.
Gef. » 56.07, » 8.28, » 10.93, 10.90.

Nach nochmaligem Umkrystallisiren besass es auch den Schmp. 170—171° des Fucose-Phenylhydrazons.

Beim Erwärmen der Fucose mit Phenylhydrazinacetat hat sich also ein bei 155—156° schmelzendes Rohproduct gebildet, und nach dem Reinigen ist das Hydrazon gewonnen worden. (Die Annahme, dass das ersterhaltene, bei 156° schmelzende Product das reine Osazon gewesen sei, und dass sich dies beim Umkrystalli-

siren in das Hydrazon umgewandelt habe, scheint nicht wahrscheinlich¹⁾.)

II. Ueber die Fuconsäure.

1. Darstellung der Fuconsäure.

16 g Fucose, 20 g Wasser und 32 g Brom wurden in einem in kaltem Wasser stehenden, mit Kork und Steigrohr versehenen Kolben gemischt; am folgenden Tage wurde bis zum Verschwinden des flüssigen Broms geschüttelt, 1½ Stunden im Wasserbade erwärmt, dann der Inhalt des Kolbens in einer Schale unter Rühren erwärmt, nach einiger Zeit verdünnt und durch vorher mit Wasser fein zerriebenes Bleicarbonat (Bleiweiss) gesättigt.

Aus der vom Bromblei abgesogenen Flüssigkeit wurden Bromreste durch Silberoxyd und Silberüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernt.

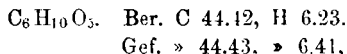
Die mit Blutkohle entfärbte Flüssigkeit wurde nun mit Baryumhydroxyd alkalisch gemacht, wobei sich fast sofort das schwer lösliche Baryumsalz abschied. Die Mutterlaugen lieferten beim Eindampfen noch etwas desselben. Die Reinigung geschah durch Umkrystallisiren aus sehr viel kochendem Wasser. (Analysen s. u.)

Die freie Säure wurde durch Kochen von 14 g des Baryumsalzes mit Wasser und der erforderlichen Schwefelsäure, wobei die von Tollens häufig benutzte Tüpfelmethode in Anwendung kam, dargestellt.

Die zum Syrup eingedunsteten Flüssigkeiten krystallisirten über Schwefelsäure innerhalb 12 Stunden.

Das auf Thon abgetrocknete Product schmolz zuerst bei 93°, nach wiederholtem Umkrystallisiren jedoch bei 106—107°.

Die Analyse gab die Zahlen des Fuconsäure-Lactons.



und eine Titrirung bestätigte die Lacton-Natur der Substanz, denn 0.5345 g erforderten zur Neutralisation in der Kälte 1.5 ccm und in der Wärme 11.2 ccm, d. h. so viel normirte Kalilauge, wie 9.82 ccm ⅓-Normalkalilauge entspricht, während 9.9 ccm die berechnete Menge ist.

I. 0.328 g des Lactons drehten in Wasser zu 20 ccm gelöst im 200 mm-Rohr des Quarzkeil-Apparates 6.8 Skalentheile nach rechts.

II. 0.6588 g drehten auf dieselbe Weise 14.9 Skalentheile.

Aus I folgt $(\alpha)_D = +71.7^\circ$, aus II folgt $(\alpha)_D = +78.3^\circ$.

¹⁾ Sobald ich wieder in den Besitz genügender Mengen Fucose gelangt sein werde, denke ich die Sache näher zu prüfen. T.

2. Salze und Phenylhydrazid der Fuconsäure.

a) Fuconsaures Kalium, $C_6H_{11}O_6 \cdot K + 1\frac{1}{2} H_2O$.

Die beim Titiren der Fuconsäure erhaltene Flüssigkeit schied nach dem Eindunsten, zuletzt über Schwefelsäure, lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln ab, welche auf Thon getrocknet wurden.

Ber. K 15.95, H_2O 11.05.

Gef. » 16.04, » 9.79.

b) Fuconsaures Baryum, $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$.

Bereitung s. o. Weisse, glänzende Rhomben-Täfelchen; schwer in Wasser löslich, denn die bei 15° gesättigte Lösung liess beim Eindunsten nur 0.53 pCt. ihres Gewichtes an Salz zurück; an dieser Lösung war keine Drehung zu bemerken.

Ber. C 29.05, H 4.48, Ba 27.72.

Gef. » 27.73, 28.08, » 4.91, 5.09, » 27.60, 27.72, 27.66, 27.28.

c) Fuconsaures Strontium, $(C_6H_{11}O_6)_2Sr$.

Aus dem Fuconsäure-Lacton, Wasser und etwas überschüssigem Strontiumhydroxyd wurde dieses Salz durch Erhitzen, dann Einleiten von Kohlensäure, Filtriren und Verdunsten dargestellt. Es bildet farblose, glänzende, viereckige Täfelchen und ist schwer in Wasser löslich.

Ber. Sr 19.67. Gef. Sr 19.66.

d) Fuconsaures Calcium, $(C_6H_{11}O_6)_2Ca + 5H_2O$.

Es wurde wie das Strontiumsalz dargestellt und bildet schwer lösliche Nadelchen.

Ber. Ca 8.21, H_2O 18.45.

Gef. » 8.15, 8.23, » 17.67, 17.90.

e) Fuconsäure-Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_5 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$.

Nach E. Fischer's Vorschrift¹⁾ wurden 1 g Fuconsäure-Lacton, 1 g Phenylhydrazin, 1 g Essigsäure und 25 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde begann eine Ausscheidung, und nach $1\frac{1}{2}$ Stunden schien sie beendet zu sein.

Das mit Wasser und Alkohol ausgewaschene Product schmolz bei $208-210^\circ$, und nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Blutkohle schmolzen die farblosen, viereckigen Blättchen des Hydrazids bei $203-204^\circ$.

Ber. N 10.39. Gef. N 10.50.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2728 [1889].

III. Ueber die Vergleichung der Eigenschaften von Fucose und Fuconsäure mit den von Votoček¹⁾ für Rhodeose und Rhodeonsäure angegebenen:

Beim Zusammenstellen der Eigenschaften der oben genannten Stoffe sieht man, dass (ausser der entgegengesetzten Drehung des polarisirten Lichtes) nur eine einzige Differenz vorhanden ist.

1. Vergleichung von Fucose und Rhodeose²⁾.

	[α] _D	Schmelzpunkte					
		Phenyl- osazon	Phenyl- hydrazon	Methyl- phenyl- hydrazon	Benzyl- phenyl- hydrazon	Diphenyl- hydrazon	p-Brom- phenyl- hydrazon
Fucose (Müther und Tollens)	- 73 - 75 ⁰	158-159 ^{0 3)}	170-172 ⁰	177 ⁰	172-173 ⁰	198 ⁰	181-184 ^{0 4)}
Rhodeose (Votoček)	+ 73 - 75.2 ⁰	176.5 ^{0 4)}	172 ^{0 4)}	174 ⁰	178-179 ⁰	199 ⁰	184 ⁰

2. Vergleichung von Fuconsäure und Rhodeonsäure.

	Lactone Schmp.	Lactone [α] _D	Zusammensetzung der Salze mit				Hydrazid Schmp.
			Ba	Sr	Ca	K	
Fuconsäure (Müther und Tollens) . . .	106 - 107 ⁰	+ 73.0 - + 78.3 ⁰	(C ₆ H ₁₁ O ₆) ₂ Ba	(C ₆ H ₁₁ O ₆) ₂ Sr	(C ₆ H ₁₁ O ₆) ₂ Ca	C ₆ H ₁₁ O ₆ K + 1/2 H ₂ O	203 - 204 ⁰
Rhodeonsäure (Votoček) . .	105.5 ⁰	- 76.3 - 69.4 ⁰	do. Eigenschaften gleich	—	—	do.	—

¹⁾ Chem. Centralblatt 1900, I, 803; 1901, I, 1042; 1902, II, 1361. Verschiedene Sonder-Abdrücke aus den Sitzungsberichten der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Prag in tschechischer Sprache mit französischem Resumé. Bericht der Versuchs-Station f. Zuckerindustrie in Prag 1902, 62. Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen 27, 26 (October 1902).

²⁾ Siehe auch Votoček's Zusammenstellung, Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen 1902, 26.

³⁾ Siehe Günther und Tollens, Ann. d. Chem. 271, 91; diese Berichte 23, 2585 (1890); Bieler und Tollens, Ann. d. Chem. 258, 128.

⁴⁾ Nach brieflicher Mittheilung von E. Votoček an Tollens sind von ihm neuerdings diese Schmelzpunkte gefunden worden, in den citirten Abhandlungen sind sie etwas niedriger angegeben.

⁵⁾ Widtsoe und Tollens, diese Berichte 33, 139 [1900].

Man sieht aus den obigen Zahlen, dass die Uebereinstimmung der Eigenschaften von Fucose und Rhodeose, sowie von Fuconsäure und Rhodeonsäure sehr gross ist. Die optischen Eigenschaften stimmen (mit entgegengesetztem Vorzeichen) fast genau überein, die Schmelzpunkte der Lactone und die Eigenschaften der Salze der Säuren sind fast genau dieselben; dasselbe ist der Fall bei den Schmelzpunkten der Methyl-phenyl-, Benzyl-phenyl- und Diphenyl-Hydrzone der Zucker, und die einzige nennenswerthe Differenz findet sich bei den Schmelzpunkten der Phenyl-Osazone, denn der Schmelzpunkt des Fucosazons ist von Günther und Tollens als 158—159°, derjenige des Rhodeosazons von Votoček als 170—172° angegeben.

Nun haben wir jedoch, wie oben angegeben ist, beim Versuch, das Fucosazon neu darzustellen, zwar ein bei 155—156°, also wie das von Bieler, Günther und Tollens schmelzende Fucosazon, geschmolzenes Rohproduct erhalten; beim Umkrystallisiren und Reinigen desselben erhielten wir jedoch eine bei 170—172° schmelzende Substanz, welche den Schmp. 172° des Rhodeosazons zeigt, aber sich nicht als Fucosazon, sondern als Fucose-Hydrason erwiesen hat.

Wegen dieser Unklarheit ist auf diese einzige Differenz in den Eigenschaften von Fucose und Rhodeose kein Gewicht zu legen.

Wir bestätigen demzufolge die von Votoček vor etwa 2 Jahren geäusserte Ansicht, dass die Rhodeose die optische Antipode der Fucose ist; die beiden Zucker hängen zusammen wie *l*- und *d*-Glucose oder wie *l*- und *d*-Arabinose; sie sind folglich die optischen Antipoden oder die »Antiloga« derselben Methyl-Pentose, $C_6H_{12}O_5$.

48. A. Müther und B. Tollens: Ueber einige Hydrzone und ihre Schmelzpunkte¹⁾.

(Eingegangen am 4. Januar 1904.)

a) Xylose-Methyl-phenyl-hydrason, $C_5H_{10}O_4:N_2(CH_3).(C_6H_5)$.

3 g Xylose aus Traganth, 3 g Methyl-phenyl-hydrazin, 20 ccm Wasser und so viel 96-procentiger Alkohol, wie zur Erlangung einer gleichförmigen Mischung erforderlich war, wurden 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und dann bei Seite gestellt.

¹⁾ Aus der Dissertation von Dr. A. Müther.