

Die Umsetzung von Halogenmagnesiumalkylen mit Ammoniumsalzen legte es nahe, zu untersuchen, wie sich nach dieser Richtung Salze des Tetraalkylammoniums und solche vom Typus des Pyridin-jodmethylats verhalten würden. Dieser letzteren Untersuchungen bin ich zum Theil durch Freund überhoben worden, der inzwischen interessante Mittheilungen über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Chinolin- und Phenylacridin Jodmethylat¹⁾ und die analog constituirten Cotarnin-, Hydrastinin- und Berberin-Salze²⁾ machte.

Die weitere Untersuchung soll sich ausser auf die Salze der stickstoffhaltigen Basen auch auf Phosphonium- und Sulfonium-Salze und ähnliche Verbindungen erstrecken.

531. W. Mayer und B. Tollens: Ueber das Fucose-Phenylosazon.

(Eingegangen am 11. August 1905.)

In der Abhandlung von Müther und Tollens³⁾ hat der Eine von uns sich der Ansicht von Votocek⁴⁾, dass die Fucose die optische Antipode oder das Antilogon der Rhodeose ist, angeschlossen, und die einzige sich diesem Schlusse entgegenstellende Angabe, dass das Phenylosazon der Rhodeose bei 177.5° schmilzt, dasjenige der Fucose dagegen bei 158—159° schmelzen soll, für unwesentlich erklärt, weil Müther und Tollens bei der angegebenen Art des Arbeitens zwar zuerst ein bei ca. 155—156° schmelzendes Product erhalten haben, aus diesem jedoch durch Umkrystallisiren nicht das Osazon, sondern das bei 172° schmelzende Hydrazon.

Wir haben, um die Sache völlig zu klären, jetzt wieder Fucosazon hergestellt, und zwar nicht nach der früher angewandten, ursprünglich von E. Fischer für die Darstellung von Osazonen gegebenen, allgemeinen Vorschrift, nach welcher 1 g Zucker, 2 g salzsaures Phenylhydrazin und 20 g Wasser angewandt werden sollen, sondern nach der neuerdings von Votocek⁵⁾ für die Darstellung von Fucosazon gegebenen Vorschrift, nach welcher auf 1 g Fucose

¹⁾ Diese Berichte 37, 4666 [1904].

²⁾ Diese Berichte 36, 4257 [1903]; 37, 3334, 4673 [1904].

³⁾ Diese Berichte 37, 311 [1904].

⁴⁾ s. die Citate in der obigen Abhandlung.

⁵⁾ Diese Berichte 37, 3860 [1904].

nicht 20 g Wasser, sondern 40 g Wasser (0.5 g Fucose auf 20 ccm Wasser) angewandt werden.

Hierbei machten wir wieder die Beobachtung, dass, nachdem sich die Materialien beim Erhitzen im Wasserbade gelöst hatten, sehr bald ein Niederschlag — offenbar das Hydrazon — sich zeigte; beim weiteren Erhitzen löste sich dieser wieder auf, und dann erschien ein neuer Niederschlag; nach $1\frac{1}{4}$ Stunde wurde das Erhitzen beendet. Das braune abgeschiedene Product schmolz zuerst bei 175° und nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 177.5° , also dem von Votocek für das Rhodeosazon und Fucosazon angegebenen Punkte, und die Analyse gab die Zahlen des Fucosazons, $C_6H_{10}O_3(N_2H.C_6H_5)_2$.

Es ist somit erwiesen, dass das von Günther und Tollens ursprünglich erhaltene, damals nicht analysirte Product von gegen 159° Schmp. ebenso wie das von Mütter und Tollens erhaltene Rohproduct von 158° Schmp., aus welchem die Genannten das bei 172° schmelzende Hydrazon gewonnen haben, ein Gemenge von Osazon und Hydrazon gewesen ist, welches sich beim Erwärmen von 1 g Fucose, Phenylhydrazinchlorhydrat etc. und nur 20 ccm Wasser in der gewöhnlich angewandten Zeit des Erhitzens (ca. $\frac{3}{4}$ Std.) nicht in reines Osazon hat umwandeln können. Mit 40 ccm Wasser und bei etwas längerem Erwärmen hat dagegen die Umwandlung stattgefunden.

Hierauf hat Hr. Mayer gleiche Gewichte Fucose-Osazon und -Hydrazon zusammen in 60-procentigen Alkohol gebracht, erwärmt, auskrystallisiren lassen und auf Thon abgetrocknet.

Der Schmelzpunkt dieses Productes war $158-159^\circ$, und folglich ist auch hierdurch erwiesen, dass das früher erhaltene Product ein Gemenge gewesen ist.

Somit schwindet das letzte Bedenken, welches man gegen den Zusammenhang von Fucose und Rhodeose als optische Antipoden oder Antiloga desselben Zuckers, $C_6H_{12}O_3$, hegen könnte ¹⁾.

¹⁾ Zum Zweck der weiteren Untersuchung der Fucose hat Hr. Mayer grössere Mengen dieser Methylpentose dargestellt und u. a. systematisch ihr Verhalten bei der Destillation mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht und der Fällung des entstandenen Methylfurfurols als Phloroglucid geprüft.

Hierbei hat sich gezeigt, dass die Fucose (bis zu 0.100 g) procentisch etwas weniger Phloroglucid liefert als die Rhamnose. s. Ellett u. Tollens, diese Berichte 38, 492 [1905].

Die Resultate dieser Versuche sowie anderer über die aus Fucose mit Cyanwasserstoff entstehende Fucohexonsäure werden wir bald mittheilen.