

Gegen Fuchsin-Schweflige-Säure verhält es sich ganz wie das inaktive Oxyd.

Beim 4-stdg. Erwärmen mit der 10-fachen Menge Wasser im Rohr auf 160–170° gehen beide Oxyde mit etwa 50% Ausbeute in die ihnen entsprechenden Glykole  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  über, die nach dem Ausäthern und Trocknen über Kaliumcarbonat, unter 16 mm, nachdem unverändertes Oxyd sich verflüchtigt hat, im wesentlichen bei 138–140° als dicke, geruchlose Öle übergehen.

I. 0.0997 g Subst. (inaktiv): 0.2488 g  $\text{CO}_2$ , 0.1032 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.0969 g „ (aktiv) 0.2438 g „ 0.1025 g „

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Ber. C 68.35, H 11.39.

Gef. „ I. 68.08, II. 68.64, „ I. 11.60, II. 11.84.

Mit verd. Schwefelsäure erleiden beide Glykole eine Umgruppierung zu den ihnen entsprechenden *m*-Methylcyclohexyl-acetaldehyden, (*m*-) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ . Wenn auch die Ausbeute daran nur gering zu sein scheint, so dürfte es immerhin wohl möglich sein, auch bei diesem Isomeren-Paar der Geruchsverschiedenheit nachzugehen. Wir haben in Anbetracht der Materialknappheit einstweilen davon Abstand genommen, umso mehr, als bei einem Aldehyd-Paar<sup>9)</sup> ein Geruchsvergleich von uns bereits durchgeführt worden ist.

#### 405. Julius v. Braun und Otto Bayer:

#### Zur Kenntnis der Dihydrazine, VI.: Weitere Versuche in der Zucker-Reihe mit dem Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 9. September 1925.)

Das Diphenylmethan-dimethyldihydrazin (Bis-[(*N*<sup>a</sup>-methylhydrazino)-4-phenyl]-methan),  $\text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$ <sup>1)</sup>, das sich durch ein auffallend differenziertes Verhalten gegenüber Zuckern auszeichnet<sup>2)</sup>, ist bis jetzt lediglich zum Nachweis und zur quantitativen Isolierung gewisser Zucker aus Gemischen benutzt worden; denn da die Ketosen damit gar nicht reagieren und von den Aldosen nur diejenigen, in welchen von den drei dem Aldehyd-Komplex folgenden  $\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppen mindestens zwei zueinander benachbarte die gleiche Konfiguration aufweisen, so lassen sich mit seiner Hilfe z. B. Arabinose neben Xylose, Galaktose und Mannose neben Glucose und Fructose auch in großer Verdünnung nachweisen und quantitativ fassen, und ebenso hat sich z. B. mit seiner Hilfe zeigen lassen, daß die in den Nucleinsäuren enthaltene Pentose tatsächlich *d*-Ribose ist<sup>3)</sup>.

Wir haben uns aber in letzter Zeit auch der Auswertung des Dihydrazins für präparative Zwecke in der Zucker-Chemie zugewandt, und zwar unter Berücksichtigung der bekannten Umlagerung, welche Monosaccharide nach den Untersuchungen von Lobry de Bruyn und seinen Schülern unter dem Einfluß von Hydroxyl-Ionen in sehr geringer Konzentration (verd. Alkali, Bleihydroxyd) erleiden. Aus Aldosen entstehen dabei bekanntlich neben

<sup>9)</sup> B. 56, 2268 [1923].

<sup>1)</sup> Im Folgenden der Kürze halber einfach als „Dihydrazin“ bezeichnet.

<sup>2)</sup> J. v. Braun, B. 43, 1495 [1910], 50, 42 [1917]. <sup>3)</sup> B. 46, 3949 [1923].

Ketosen epimere Aldehyd-Zucker, z. B. Mannose aus Glucose, Ribose aus Arabinose usw.; da nun aus einem solchen Gemisch von Ketosen und Aldosen die Ketosen mit dem Dihydrasin nicht gefällt werden und aus einer mit dem Dihydrasin nicht reagierenden Aldose unter allen Umständen eine damit reagierende entstehen muß, so war vor allem für ein solches Paar die Aussicht vorhanden, den neu entstandenen Zucker glatt zu fassen, vorausgesetzt, daß es möglich sein würde, ihn aus dem Dihydrason zu regenerieren. Aber auch noch in einem zweiten Falle war eine solche Aussicht vorhanden, dann nämlich, wenn Ausgangs- und Umwandlungsprodukt zwar beide gleichmäßig mit dem Dihydrasin reagieren, aber nach ihrer Absonderung von den Ketosen und Regenerierung aus dem Hydrason-Gemisch oder auch vorher schon durch verschiedene Eigenschaften (z. B. abweichendes Verhalten bei der Gärung) eine einfache Trennung zulassen würden. Demgegenüber bot der dritte theoretisch denkbare Fall, daß nämlich die Ausgangs-Aldose mit dem Dihydrasin reagiert, das Umwandlungsprodukt dagegen nicht, praktisch natürlich kein Interesse, ein vierter Fall, daß beide Zucker nicht reagieren, war theoretisch undenkbar.

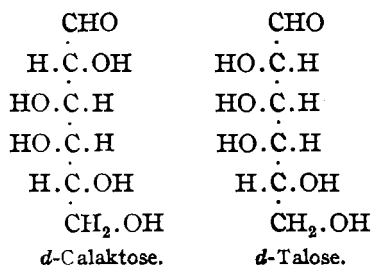
Vor der Inangriffnahme unserer Versuche mußte natürlich, wie schon oben angedeutet, ermittelt werden, ob aus den so außerordentlich schwer löslichen Dihydrasonen der Zucker diese überhaupt glatt regeneriert werden können. Aber noch ein zweiter Punkt bedurfte einer Klärung. Da man nämlich in einer Lösung von unbekanntem Aldosen-Gehalt unter allen Umständen mit einem beträchtlichen Überschuß an Dihydrasin arbeiten mußte, so war denkbar, daß an Stelle der Dihydrasone von der Formel [Zucker]:N. N(CH<sub>3</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>).N:[Zucker], oder neben diesen auch solche von der Formel [Zucker]:N.N(CH<sub>3</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>).NH<sub>2</sub> entstehen würden, die sich durch große Löslichkeit auszeichnen und dem quantitativen Erfassen entgehen würden.

Es gelang uns, beide Punkte in einer für die beabsichtigten Versuche befriedigenden Weise zu klären. Am Beispiel der Arabinose, Mannose und Galaktose ließ sich zeigen, daß das Dihydrasin, wenn man es in großem Überschuß anwendet, tatsächlich auch einseitig mit einem Zucker zu reagieren vermag, aber die entstehenden Produkte treten neben den durch doppelte Kondensation des Dihydrasins gebildeten an Menge sehr zurück und sind überdies, obwohl sie in Alkohol viel löslicher sind, in verd. Essigsäure, in der man zu arbeiten pflegt, ganz unlöslich, stören also die quantitative Herausarbeitung der Aldosen nicht.

Schwerer erwies es sich, die günstigsten Spaltungsbedingungen der Dihydrasone zu ermitteln: mit Salzsäure, Benzaldehyd, Önanthol usw. kamen wir nicht ans Ziel, auch wäßrige Formaldehyd-Lösungen ergaben keine Spaltung, erst in sehr stark pyridin-haltigen Formalin-Lösungen gelang es, ein Mittel zu finden, das — wie wir durch Serienversuche an der *d*-Arabinose und *d*-Galaktose feststellten — infolge stark erhöhter Löslichkeit der Dihydrasone eine schnelle und saubere Regenerierung des Zuckers gestattet.

Die eigentlichen präparativen Versuche führten wir zuerst mit Glucose, Fructose oder Invertzucker aus, und es gelang uns, aus jedem dieser Zucker mit Leichtigkeit in einer Menge, die der von Lobry de Bruyn ermittelten entspricht, das Dihydrason des einzigen mit dem Hydrasin reagierenden Zuckers, der Mannose und weiterhin die Mannose, selbst rein zu

fassen. Wir schritten nach diesem Vorversuch zu einem weiteren, weit interessanteren Beispiel, zur *d*-Galaktose, welche dem zweiten, vorhin erwähnten theoretisch möglichen Fall entspricht, da sie selber mit dem Dihydrazin reagiert und eine gleiche Reaktionsfähigkeit auch bei der ihr entsprechenden epimeren Aldose, der *d*-Talose, zu erwarten war.



Das ist in der Tat der Fall. Da aber die Talose unvergärbar ist, so konnten wir die unveränderte Galaktose durch Vergärung entfernen und aus dem zurückbleibenden Gemisch von Talose und den

durch Alkaliwirkung gebildeten Ketozuckern die Talose leicht als Dihydrazon fassen und daraus regenerieren.

Die *d*-Talose, einer der seltensten und am wenigsten bis jetzt untersuchten Zucker ist, nachdem sie E. Fischer vor längerer Zeit<sup>4)</sup> aus der *d*-Talonsäure, die ihrerseits aus der *d*-Galaktonsäure gewonnen wurde, durch Reduktion in ganz geringer Menge erhalten hatte (denselben umständlichen Weg schlugen im Jahre 1908 Blanksma und van Ekenstein<sup>5)</sup> ein), auch von Lobry de Bruyn und van Ekenstein<sup>6)</sup> im Jahre 1897 aus Galaktose durch Episierung isoliert worden. Die unveränderte Galaktose wurde, wie in unserem Versuche durch Vergärung, zwei bei der Umlagerung gebildete Ketosen, die Tagatose und *pseudo*-Tagatose, durch Krystallisation entfernt, die dritte Ketose, die Galatose, durch Kochen mit Salzsäure zerstört und endlich die Talose mit  $\alpha$ -Naphthylhydrazin gefällt, was aber so unvollständig gelingt, daß die Forscher die Talose in einer zur Untersuchung genügenden Menge und in hinreichend reiner Form nicht fassen konnten.

Unsere auf der Vergärung der Galaktose und dem sich sofort anschließenden quantitativen Ausfällen der Talose mit Diphenylmethan-dimethyldihydrazin beruhende Arbeitsweise ist ungemein einfach und macht die Talose zu einer verhältnismäßig leicht zugänglichen Zuckerart. Wir haben sie durch einige analysenreine Derivate charakterisiert, sie aber im übrigen ebensowenig wie die bisherigen Bearbeiter krystallisiert erhalten; an Stelle der bisher beobachteten Rechtsdrehung stellten wir eine Linksdrehung fest, so daß dem Zucker nach der Wohl-Freudenberg'schen Bezeichnung<sup>7)</sup> das Symbol *d*(-)-Talose zu erteilen wäre.

Die zwei in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Fälle erschöpfen natürlich noch lange nicht die präparativen Anwendungsmöglichkeiten des Diphenylmethan-dimethyldihydrazins in der Reihe der Zucker und ihrer Derivate; es scheint insbesondere vorläufigen Versuchen zufolge, als würde das Reagens ein bequemes Herausarbeiten der durch F. Ehrlichs und E. Schmidts Versuche neuerdings wichtig gewordenen Galakturonsäure ermöglichen,

### Beschreibung der Versuche.

Einseitige Kondensationsprodukte des Diphenylmethan-dimethyldihydrazins mit Zuckern.

Gegenüber überschüssigem Dihydrazin verhalten sich die einzelnen Aldosen verschieden. Während die Mannose nur eine äußerst geringe Tendenz zur einseitigen Reaktion zeigt, ist diese bei der Arabinose etwas

<sup>4)</sup> B. 24, 3622 [1891].

<sup>5)</sup> Chem. Weekblad 5, 777; C. 1908, II 1584.

<sup>6)</sup> R. 16, 262 [1897].

<sup>7)</sup> B. 56, 309 [1923].

ausgesprochener und tritt bei der Galaktose so stark zutage, daß schon bei einem kleinen Überschuß des Hydrazins das Di-Kondensationsprodukt durch nachweisbare Mengen des Mono-Kondensationsproduktes verunreinigt ist.

1 Mol. Galaktose wurde in schwach essigsaurer Lösung mit 5 Mol. (10-facher Überschuß) des Dihydrazins versetzt. Das nach einer Stunde abfiltrierte Hydrazon wurde in Pyridin warm gelöst und mit Alkohol im Überschuß versetzt. Die Ausfällung (75% d. Th.) zeigte den Schmp. 215° und erwies sich als reines, in Alkohol unlösliches Dihydrazon. Das Filtrat wurde konzentriert und vorsichtig mit Wasser ausgespritzt, wobei mit 24% Ausbeute ein feines Pulver ausfiel, das sich in warmem Alkohol leicht löste, sich gut daraus umkrystallisieren ließ, bei 175° schmolz und sich als reines einseitiges Kondensationsprodukt  $C_6H_{12}O_6 \cdot N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2$  erwies.

0.1087 g Sbst.: 0.2440 g  $CO_2$ , 0.0717 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{30}O_4N_4$ . Ber. C 61.38, H 7.23. Gef. C 61.00, H 7.38.

Bei Anwendung des 4-fachen Überschusses an Dihydrazin beträgt die Ausbeute an diesem Produkt noch fast 20% und auch bei doppeltem Überschuß noch etwa 13%. Die Rohfällung zeigt infolgedessen, wenn man sie zur Reinigung nicht sehr sorgfältig mit Pyridin-Alkohol reinigt, sobald das Dihydrazin im Überschuß angewandt wird, einen merklich tieferen Schmelzpunkt als 215°<sup>8)</sup>.

Läßt man auf Arabinose in schwach essigsaurer Lösung den 12-fachen Überschuß (6 Mol.) Dihydrazin einwirken und verfährt wie oben, so erhält man in 15% Ausbeute das in heißem Alkohol leicht lösliche Mono-Produkt. Es schmilzt bei 155°<sup>9)</sup> und bildet sich bei 4-fachem Überschuß des Dihydrazins blos mit 5% Ausbeute, bei geringem Überschuß nur in Spuren.

0.1034 g Sbst.: 0.2321 g  $CO_2$ , 0.0708 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{28}O_4N_4$ . Ber. C 61.88, H 7.30. Gef. C 61.31, H 7.66.

Nur in Spuren entsteht endlich das analoge Produkt bei der Mannose auch bei großem Überschuß von Dihydrazin. Es schmilzt (nicht ganz scharf) bei 165°, während das Dihydrazon sich 15° höher verflüssigt.

#### Spaltung der Zucker-dihydrazone.

Unsere gleichfalls mit dem Arabinose-, Mannose- und Galaktose-Derivat angestellten Versuche betrafen zunächst die Wirkung der konz. Salzsäure. Beim Erwärmen damit tritt zwar unter Dunkelwerden allmählich Lösung — wahrscheinlich unter Freiwerden der Zucker — ein, aber das empfindliche Dihydrazin wird offenbar von der Salzsäure leicht weiter angegriffen und bildet Zersetzungsprodukte, die das Herausarbeiten der Zucker unmöglich machen.

Beim Erwärmen in Pyridin-Lösung mit Aldehyden wie Benzaldehyd oder Önanthol scheint überhaupt keine Wirkung einzutreten: die Dihydrazone

<sup>8)</sup> Ein solcher (185°) ist früher, B. 43, 1502 [1910], für ein Präparat angegeben worden, in dem analytisch die Gegenwart des einseitigen Kondensationsproduktes sich nicht offenbarte.

<sup>9)</sup> Den Schmelzpunkt des Dihydrazons fassen wir in Übereinstimmung mit früheren Angaben (l. c.) bei 182°.

<sup>9)</sup> Den Schmelzpunkt des Dihydrazons fanden wir in Übereinstimmung mit früheren Angaben (l. c.) bei 182°.

konnten unverändert zurückgewonnen werden. Aktiver erweist sich der Formaldehyd: wenn man eines der erwähnten Hydrazone mit Formalin-Lösung übergießt und erwärmt, so geht es allmählich in Lösung, und es beginnt die Abscheidung des Formaldehyd-diphenylmethan-dimethyldihydrazons; die Abscheidung ist aber sehr dunkel, und auch die Flüssigkeit besitzt ein unerfreuliches dunkles und trübes Aussehen. Der gewaltige Überschuß von Formaldehyd, der unter diesen Bedingungen angewandt werden muß (das 15–20-fache der berechneten Menge von 2 Molekülen) macht sich zweifellos in sekundären Veränderungen sowohl des Formaldehyd-dihydrazons als auch des Zuckers bemerkbar. Man kann aber glücklicherweise diesem Übelstand dadurch vorbeugen, daß man bei Gegenwart von Pyridin arbeitet; und zwar hat sich auf Grund einer langen Reihe von Versuchen herausgestellt, daß man mit einem 4-fachen, kaum noch schädlichen Überschuß von Formaldehyd auskommt, wenn man sich an das folgende Mengenverhältnis hält, das sich als das günstigste erwiesen hat: 10 Gew.-Tle. Zuckerdihydrazon, 25 Vol. Pyridin, 25 Vol. Wasser, 15 Vol. 30-proz. Formaldehyd-Lösung. Eine solche Mischung wird beim kurzen Erwärmen über einer kleinen Flamme klar, und wenn man sie dann auf das Wasserbad stellt, so beginnt sehr bald eine Trübung und Abscheidung des zunächst zäh-ölgigen Formaldehyd-dihydrazons. Nach einer halben Stunde ist die Umsetzung zu Ende; man verdünnt mit Wasser, wobei sich die Fällung vermehrt und fest wird (die Menge beträgt 80–90% d. Th.), filtriert, dampft das Filtrat zur Vertreibung des überschüssigen Formaldehyds und des Pyridins im Vakuum zum Sirup ein, nimmt mit Wasser auf, verdampft zum zweiten Mal, setzt wieder Wasser zu, kocht die in der Regel etwas trübe Flüssigkeit mit Tierkohle auf, filtriert und engt die klare Zuckerlösung im Vakuum zum Sirup ein. Je nach der Natur des Ausgangs-Hydrazons erfolgt nun schneller oder langsamer, mit mehr oder weniger quantitativer Ausbeute die Krystallisation des dem Hydrazon zugrunde liegenden Zuckers. Wir möchten das mit zwei Zahlenbeispielen belegen:

1. 5 g Arabinose lieferten nicht ganz 9 g, d. h. die theoretische Menge Dihydrazon; daraus resultierten nach dem Einengen im Vakuum fast 5 g Zuckersirup, der beim Versetzen mit 50-proz. Alkohol und Stehen in der Kälte 3.1 g = 62% reine Arabinose vom richtigen Schmelzpunkt und richtigen Drehungsvermögen absetzte. Aus dem alkoholisch-wäßrigen Filtrat konnten noch einige Zehntel Gramm krystallisierte Arabinose gewonnen werden.

2. 7 g Galaktose-diphenylmethan-dimethyldihydrazon, die aus 4.3 g Galaktose gewonnen waren, lieferten 2.4 g (statt 2.8 g) Formaldehyd-dihydrazon und fast 4 g Zuckersirup, der allmählich zur Krystallisation gebracht und nach Tollens und Stone<sup>10)</sup> durch mehrmalige Behandlung mit 93-proz. Alkohol gereinigt wurde. Wir konnten so schließlich fast 2 g absolut reine Galaktose vom richtigen Drehungsvermögen (+ 80° 45') gewinnen.

Mannose aus Traubenzucker, Fruchtzucker oder Invertzucker.

Wenn man Glucose oder Fructose in 10-proz. Lösung mit normaler Natronlauge (1 ccm auf 2 g Zucker) 4 Stdn. auf 70° erwärmt, die etwas dunkel gewordene Flüssigkeit schwach mit Essigsäure ansäuert und Diphenylmethan-dimethyldihydrazin zusetzt, so scheidet sich über Nacht ein Hydrazon ab,

<sup>10)</sup> B. 21, 1572 [1888].

das zunächst roh bei etwa 140° schmilzt; nach einmaligem Lösen in Pyridin und Fällen mit Alkohol erhöht sich der Schmelzpunkt auf 175°, und das Produkt erweist sich identisch mit dem Mannose-dihydrazon. Die Ausbeute entspricht in beiden Fällen, in Einklang mit den Beobachtungen von Lobry de Bruyn, 4–5% des Ausgangs-Zuckers. Aus mit Schwefelsäure in bekannter Weise invertiertem Rohrzucker erhält man dasselbe Produkt, aber die Ausbeute (3%) und der Reinheitsgrad (Schmp. 166–169° nach dem Umlösen aus Pyridin-Alkohol) sind geringer. Aus dem Dihydrazon konnte mit ähnlichem Resultat wie bei der Galaktose krystallisierte *d*-Mannose rein gewonnen werden.

#### *d*-Talose aus *d*-Galaktose.

Für die Umlagerung der Galaktose in Talose und ein Gemisch von Ketosen bedienen wir uns des von Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein<sup>11)</sup> empfohlenen Bleihydroxyds, nur fanden wir, daß das Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur<sup>12)</sup> nur in sehr geringem Maße umlagernd wirkt: fast die gesamte Galaktose kann unverändert zurückgewonnen werden, während 1-stdg. Erwärmen auf 100° die Umlagerung zu Ende führt.

Fällt man die vom Bleihydroxyd filtrierte, mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung mit dem Dihydrazin, so erhält man ein unscharf um 165° schmelzendes Gemisch des Galaktose- und Talose-dihydrazons, dem möglicherweise auch das gemischte Dihydrazon der beiden Zucker beigemischt ist, und deren Trennung sich nicht als durchführbar erwies. Es wird daher die noch schwach blei-haltige Lösung zur Fällung des Bleis mit etwas überschüssigem Ammoniumphosphat versetzt<sup>13)</sup>, filtriert und mit abgepresster und ausgewaschener Brauerei-Hefe versetzt, wobei nach einigen Stunden eine recht kräftige Gärung einsetzt, die allmählich schwächer wird und nach 8–10 Tagen zu Ende geht. Die Konzentration bei unseren Versuchen betrug in der Regel 15% Gesamtzucker, als beste Temperatur erwies sich 18–24°; unterhalb von 15° dauert die Gärung zu lange, oberhalb von 25° scheint die Tätigkeit wilder Heferasen zu sehr in den Vordergrund zu treten, so daß die Talose auch zu einem erheblichen Teil angegriffen und zerstört wird. Wieweit die sogenannte Lactose-Hefe, die bekanntlich die Galaktose schneller vergärt, aber äußerst empfindlich ist, in präparativer Beziehung Vorteile bietet, soll noch untersucht werden; ebenso beabsichtigen wir, auf Galaktose gezüchtete Hefe<sup>14)</sup> in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Nach dem Abfiltrieren vom Hefebrei wird die Zucker-Lösung etwa auf die Hälfte eingengt, schwach essigsauer gemacht und mit dem Dihydrazin versetzt, wobei sehr bald eine Trübung und Abscheidung des fein krystallinischen Talose-dihydrazons beginnt. Man filtriert nach einem Tag, löst in Pyridin und fällt mit Alkohol, wobei man ein schwach bräunlich gefärbtes, aber scharf bei 185° schmelzendes, feines Pulver bekommt.

0.0956 g Sbst.: 7.65 ccm N (19°, 753 mm). — C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 9.66. Gef. N 9.27.

<sup>11)</sup> R. 16, 262 [1897].

<sup>12)</sup> vergl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, I. Bd., S 771.

<sup>13)</sup> Der Überschuß des Ammoniumphosphats dient als Nährstoff für die Hefe.

<sup>14)</sup> vergl. Abderhalden, Ferment-Forschung 8, 42 [1924]; ferner Willstätter und Sobotka, H. 123, 176 [1923].

Die Ausbeute bei einem halben Dutzend von Versuchen betrug 5–7 g Hydrazon aus 100 g Galaktose; nur in den Fällen, wo die Gärung bei einer 25° übersteigenden Temperatur vorgenommen und zu stürmisch verlaufen war, sank die Menge auf 1–3 g. Es scheint demnach, als würde die Talose bei der Galaktose-Umlagerung mit rund 3% Ausbeute gebildet, was annähernd der Menge entspricht, in welcher Mannose aus Glucose gebildet wird.

Die Isolierung der Talose aus ihrem Hydrazon geschah ganz in der vorhin beschriebenen Weise, lieferte uns aber das Säckcharid stets nur in Form eines hellen Sirups, der auch bei monatelangem Verweilen bei 0°, Behandeln mit Alkohol und Reiben nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Zum Unterschied von den bisherigen Beobachtern stellten wir eine Linksdrehung fest. Eine 5-proz. Lösung von der Dichte ( $d_4^{19}$ ) 1.010 zeigte im 0.5-dm-Rohr eine Drehung von  $-32.5^{\circ}$ , woraus sich die spez. Drehung zu  $-21.4^{\circ}$  berechnet; Mutarotation ließ sich nicht wahrnehmen.

Daß das Phenylhydrazon der Talose leicht löslich ist, hat schon E. Fischer qualitativ beobachtet. In konz. Lösung läßt es sich ganz gut fassen, stellt Krystallblättchen von weißlich-gelber Farbe dar und schmilzt bei 178° (unt. Zers.). Leichter zu isolieren sind die Kondensationsprodukte mit *p*-Bromphenyl-, Methyl-phenyl- und Benzyl-phenyl-hydrazin. Das erstere scheidet sich in 5-proz. alkoholischer Lösung quantitativ ab, ist gelb gefärbt und schmilzt bei 205°.

0.0956 g Sbst.: 0.1432 g CO<sub>2</sub>, 0.0435 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. C 41.27, H 4.91. Gef. C 40.85, H 5.10.

Das Benzyl-phenyl-hydrazon das wir in essigsaurer Lösung darstellten, ist ebenfalls sehr schwer löslich, von schwach gelblicher Farbe, schmilzt bei 199° und stellt im Gegensatz zu dem in Nadeln krystallisierenden Galaktose-benzylphenylhydrazon Blättchen dar. Was endlich das Methyl-phenyl-hydrazon betrifft, so ist es von Blankema und van Ekenstein (l. c.) bereits erhalten und durch den Schmp. 154° charakterisiert worden. Wir haben die Verbindung, die sich selbst aus verdünnten Lösungen schon nach kurzem Stehen als farbloser Krystallbrei abscheidet, zu wiederholten Malen gewonnen und für sie stets einen wesentlich höheren Schmelzpunkt (220–222°) gefunden. Die Analyse bestätigte die Reinheit der Verbindung.

0.1310 g Sbst.: 0.2615 g CO<sub>2</sub>, 0.0870 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 54.95, H 7.10. Gef. C 54.48, H 7.43.

Es hat demnach das Präparat der holländischen Forscher, das übrigens rechtsdrehend war, vielleicht doch noch eine isomere Beimengung enthalten.

Mit essigsauerm Phenyl-hydrazin gab unsere Talose beim Erwärmen reines Galaktosazon (Schmp. 194°); bei der Oxydation mit Brom<sup>15)</sup> ging sie in die Talonsäure über, die nach der Vorschrift von E. Fischer (l. c.) in das Brucinsalz verwandelt und mit dem von ihm beschriebenen Präparat in bezug auf Löslichkeit und Schmelzpunkt (135°) identisch befunden wurde.

Wenn man auch aus 100 g Galaktose nur 2–3 g reiner sirupöser Talose gewinnen kann, so ist die Darstellung doch so einfach, daß es zweifellos in Kürze möglich sein wird, in vielseitiger Weise diese Aldohexose zu untersuchen. Es sei bemerkt, daß der naheliegende Gedanke, zu ihrer Gewinnung Milchzucker als Ausgangsmaterial zu verwenden, zu keinem Vorteil führt.

<sup>15)</sup> nach der Vorschrift für die Oxydation der Glucose.

Wenn man Lactose mit Schwefelsäure<sup>16)</sup> hydrolysiert, die Schwefelsäure mit Bariumcarbonat entfernt, die Flüssigkeit auf eine 20-proz. Zucker-Konzentration einengt, dann Bleihydroxyd einwirken läßt und Glucose, Mannose, Fructose und Galaktose vergärt, so erhält man zwar reines Talosedihydrizon und aus dem Hydrizon reinen Talose-Sirup, aber die Ausbeute ist wesentlich geringer, als wenn man von Galaktose ausgeht. Worauf diese Verminderung der gebildeten Menge beruht, ist ebenso unklar, wie wenn man (vergl. den oben zitierten Versuch) Mannose statt aus Glucose oder Fructose aus Rohrzucker zu gewinnen versucht, wie denn bekanntlich viele Nebenumstände der alkalischen Zucker-Umlagerung noch der Aufklärung harren. Vielleicht wird die Möglichkeit, eines der Reaktionsprodukte schnell und quantitativ aus dem Gemisch herauszuholen, erlauben, in den hier vorliegenden Fragen-Komplex tiefer einzudringen.

#### 406. A. Zinke und K. Funke:

##### Untersuchungen über Perylen und seine Derivate (X.).

(Mitbearbeitet von J. Matscher, O. Wolfbauer und N. Lorber.)

[Aus d. Organ.-chem. techn. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 13. August 1925.)

Die durch die neuen Synthesen<sup>1)</sup> bedingte leichte Beschaffbarkeit größerer Mengen Perylens ermöglichte die Lösung des interessanten Problems, Isoviolanthron aus Perylen aufzubauen.

In früheren Mitteilungen wurde gezeigt, daß dieses Ziel auf mehreren Wegen erreichbar ist. Isoviolanthron bildet sich beim Verbacken<sup>2)</sup> von Dibenzoyl-perylen (I, X = H) oder Dibenzoyl-dihalogen-perylenen (I, X = Br oder Cl) mit wasserfreiem Aluminiumchlorid, noch viel glatter läßt sich aber die Synthese<sup>3)</sup> dieses Farbstoffs durch Behandeln von Dibenzoyl-dihalogen-perylenen mit Ätzalkalien in siedendem Anilin oder Chinolin vollziehen, wobei die Ringschlüsse unter Abspaltung von Halogenwasserstoff erfolgen.

Für die Konstitution der genannten Dibenzoylverbindungen des Perylens ist der Verlauf dieser Synthesen von entscheidender Bedeutung.

Bei der Aluminiumchlorid-Backschmelze des Dibenzoyl-perylens werden die Ausbeuten an Isoviolanthron durch nebenbei verlaufende Reduktionsprozesse, die durch den katalytisch abgespaltenen Wasserstoff bedingt sind, sehr beeinträchtigt<sup>3)</sup>. Dieser Befund erklärt, warum bei Verwendung von Dibenzoyl-dihalogen-perylenen (I, X = Br oder Cl) die Ausbeuten wesentlich besser sind; hier gehen eben die Ringschlüsse unter Abspaltung von Halogenwasserstoff, der derartige Nebenprozesse nicht auslösen kann, vor sich. Aber auch beim Dibenzoyl-perylen lassen sich die Ausbeuten wesentlich verbessern, wenn man der Aluminiumchlorid-Backschmelze geeignete Wasserstoff-Acceptoren zusetzt. Als besonders wirksames Mittel hat sich Braunstein erwiesen. Wie wir nunmehr endgültig festgestellt haben,

<sup>16)</sup> vergl. Ost, B. 23, 3006 [1890].

<sup>1)</sup> A. Zinke und Mitarbeiter, M. 40, 403 [1919], 43, 125 [1922]; E. P. 191363; C. 1924, I 1869.

<sup>2)</sup> A. Zinke und Mitarbeiter, B. 58, 323, 330 [1925].    <sup>3)</sup> B. 58, 799 [1925].