

Einwirkung von sekundären asymmetrischen Hydrazinen auf Zucker

(I. Abhandlung)

von

stud. phil. **Rudolf Ofner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Der Behauptung Neuberg's,¹ daß nur Ketosen mit sekundär substituierten Hydrazinen Osazone liefern, bin ich vor kurzem in einer Arbeit »Zur Kenntnis einiger Reaktionen der Hexosen«² entgegengetreten, indem ich gezeigt habe, daß auch reine Glukose imstande ist, mit käuflichem Benzylphenylhydrazin unter Osazonbildung zu reagieren. Das von mir erhaltene Glukosazon hat sich mit dem zuerst von Neuberg dargestellten »Fruktosebenzylphenylosazon« (Schmelzpunkt 190°) als vollkommen identisch erwiesen. Der Schmelzpunkt lag nämlich ebenfalls bei 190°, ebenso jener einer Mischung der beiden Substanzen.

Was die Ausbeute anbelangt, so ist dieselbe ebenso klein, wie bei der Darstellung des Osazons aus Fruktose. Neuberg erhielt aus Fruktose 10 bis 15% der Theorie; ich bekam aus Glukose ungefähr ebensoviel, machte jedoch die Beobachtung, daß die Osazonmenge bei längerem Stehenlassen des Reaktionsgemisches nicht unerheblich zunehme.

¹ Berl. Ber., XXXV, 959, 2626 (1902).

² Monatshefte für Chemie, 25, 611 (1904).

Ich habe nun Versuche angestellt, um festzustellen, ob sich etwa durch Abänderung der Versuchsbedingungen die Ausbeute an Osazon aus den beiden zunächst in Betracht kommenden Zuckern verbessern lasse.

Nachdem ich gefunden hatte,¹ daß das käufliche Benzylphenylhydrazin stark verunreinigt ist, indem es vor allem beträchtliche Mengen von Benzylidenbenzylphenylhydrazon neben etwas Phenylhydrazin enthält, mußte ich annehmen, daß das reine Präparat eine größere Menge Osazon liefern werde. Das Ergebnis der diesbezüglichen Versuche, bei denen ich ganz genau die gleichen Bedingungen wie früher beobachtete, war aber ein ganz unerwartetes. Weder aus Glukose noch aus Fruktose gelang es mir, bei Anwendung von reinem Benzylphenylhydrazin ein kristallisiertes Osazon zu erhalten.

Wohl scheidet sich nach einigen Stunden ein rotbraunes Öl ab, dieses konnte aber selbst durch Impfen mit Osazonkristallen nicht zum Erstarren gebracht werden und ging bei Zusatz von noch etwas Alkohol ebenso wie durch Äther glatt in Lösung. Aus diesem Umstande ergab sich nun, daß bei der Bildung des Osazons die Verunreinigungen des Benzylphenylhydrazins wesentlich beteiligt sind. Und zwar ist es, wie ich vorgreifend mitteilen will, das in dem käuflichen Benzylphenylhydrazin enthaltene Phenylhydrazin, welches in diesem Falle für die Osazonbildung unbedingt erforderlich ist. Fügt man nämlich zu einem nach Neuberg's Vorschrift, aber unter Anwendung von reinem Benzylphenylhydrazin und Fruktose hergestellten Reaktionsgemisch, das in dieser Form kein Osazon liefert, nachträglich eine geringe Quantität (drei Tropfen) Phenylhydrazin, so scheidet sich schon nach kurzer Zeit das Osazon aus. Die Ausbeute wird bei Zusatz von etwas mehr Phenylhydrazin größer.

Dieses Osazon ist ebenfalls identisch mit dem Neubergschen, bei 190° schmelzenden »Fruktosebenzylphenylosazon«. Rasch und in guter Ausbeute kann man dieses Osazon erhalten, wenn man in folgender Weise vorgeht: Man löst 1·8 g Fruktose

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 592 (1904).

in 10 cm^3 Wasser, fügt 5 g reines Benzylphenylhydrazin, ferner 1 g Phenylhydrazin hinzu, versetzt mit 6 cm^3 (50%) Essigsäure und soviel Alkohol, daß beim Erwärmen auf dem Wasserbad eine klare Lösung entsteht, erwärmt im ganzen durch 5 Minuten. In dem hierauf zu verschließenden Kölbchen erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einem Kristallbrei, welcher mit 40prozentigem Alkohol überschichtet, verrieben und abfiltriert wird. Hierauf kristallisiert man in 70prozentigem Alkohol um. Ausbeute: 3·8 g, ungefähr die fünffache Menge der von Neuberg erhaltenen Ausbeute.

Ein mit dem Neuberg'schen »Fruktosebenzylphenylosazon« ebenfalls identisches Produkt erhielt ich bei der Einwirkung von überschüssigem, reinem Benzylphenylhydrazin auf Phenylglukosazon. Zu diesem Zwecke wurden 3 g Phenylglukosazon mit 9 g Benzylphenylhydrazin und 9 cm^3 (50%) Essigsäure versetzt und in ungefähr 130 cm^3 (85%) Alkohol durch 5 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dreistündigem Kochen war noch ein Teil des Phenylglukosazons unverändert und schied sich erst nach ungefähr 12 Stunden zugleich mit den langen Nadeln des Reaktionsproduktes in Form ganz kleiner, zu kugeligen Aggregaten vereinigt Nadelchen vom Schmelzpunkt 202° aus. Bei Gegenwart eines Gemisches beider Osazone scheint die Kristallisation nämlich sehr verzögert zu werden. Es wurde daher nochmals erhitzt, wobei das Phenylglukosazon erst nach längerem Kochen in Lösung ging. Die heiße Lösung wurde durch ein Filter gegossen; sie schied hierauf beim Erkalten feine Nadeln einheitlicher Natur aus. Aus 25prozentiger Pyridinlösung umkristallisiert, schmilzt das Osazon bei 190°; der Schmelzpunkt ändert sich bei weiterem, zweimaligem Umkristallisieren nicht mehr.

Durch den Mischungsschmelzpunkt war die Identität dieses Osazons mit dem nach Neuberg aus Fruktose erhaltenen sichergestellt. Die Stickstoffbestimmung dieses Osazons ergab aber ein überraschendes Resultat.

0·2153 g Substanz gaben bei $t=23^\circ$, $b=749\cdot1$ mm 24·1 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | | Berechnet für | |
|-------------|----------|----------------------|----------------------|
| | | Phenyl- | |
| | Gefunden | Benzylphenylosazon | Benzylphenylosazon |
| | (-----) | $C_{25}H_{28}O_4N_4$ | $C_{32}H_{34}O_4N_4$ |
| N | 12·7 | 12·5 | 10·4 |

Die Substanz konnte somit nicht das erwartete Benzylphenylosazon sein. Dagegen verlangt die Theorie für das gemischte Osazon mit je einem Phenyl- und Benzylphenylhydrazinrest einen Stickstoffgehalt, der dem gefundenen Wert entsprechen würde. Es war somit anzunehmen, daß das Benzylphenylhydrazin nur einen Phenylhydrazinrest verdrängt hat. Der Versuch, aus diesem primär-sekundären Osazon noch den zweiten Phenylhydrazinrest durch überschüssiges Benzylphenylhydrazin zu verdrängen und ein bisekundäres Benzylphenylosazon zu erhalten, blieb erfolglos.

Eine Spaltung dieses gemischten Osazons (nicht Osazongemisch!) zum Zwecke des Nachweises beider Hydrazinverbindungen unterblieb, da sich das Osazon infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser mittels Benzaldehyd nicht zerlegen läßt, konzentrierte Salzsäure aber, wie ich früher gezeigt habe,¹ auf Benzylphenylhydrazin an und für sich in dem Sinne einwirkt, daß sich auch stets Phenylhydrazin bildet, weshalb unter diesen Umständen bei der Zerlegung mit konzentrierter Salzsäure die Gegenwart des letzteren für das Vorhandensein des Phenylhydrazinrestes in dem gemischten Osazon nicht beweisend wäre. Ich habe mich daher zum Nachweis der beiden Hydrazinverbindungen in dem Osazon mit der Analyse der oftmals umkristallisierten Substanz begnügt.

Der Umstand, daß sich dieses Osazon mit dem nach Neuberg aus Fruktose und von mir aus Glukose und käuflichem Benzylphenylhydrazin dargestellten Osazon als identisch erwiesen hatte, machte es notwendig, die Richtigkeit meiner Beobachtung auch durch die Analyse der anderen Präparate zu kontrollieren.

¹ Monatshefte für Chemie 25, 592 (1904).

Die Identität der Substanzen geht aus dem Umstande hervor, daß sie alle den gleichen Schmelzpunkt wie das nach Neuberg aus Fruktose dargestellte Osazon haben, daß ferner jede einzelne, gemischt mit diesem Fruktoseosazon, bei derselben Temperatur schmilzt wie das in demselben Bade befindliche reine Osazon der Fruktose. Ferner lieferten die Analysen aller dieser Substanzen übereinstimmende Resultate.

- I. 0·2097 g Osazon aus Fruktose und käuflichem Benzylphenylhydrazin gaben bei $t = 23^\circ$, $b = 744 \cdot 6 \text{ mm}$ $23 \cdot 3 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.
- II. 0·2037 g Osazon aus Fruktose und reinem Benzylphenylhydrazin nach Zusatz von Phenylhydrazin gaben bei $t = 23^\circ$, $b = 740 \text{ mm}$ $22 \cdot 8 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.
- III. 0·2030 g Osazon aus Fruktose und reinem Benzylphenylhydrazin nach Zusatz von Phenylhydrazin gaben bei $t = 24^\circ$, $b = 733 \text{ mm}$ $23 \cdot 2 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.
- IV. 0·1518 g Osazon aus Fruktose und reinem Benzylphenylhydrazin nach Zusatz von Phenylhydrazin gaben $0 \cdot 3699 \text{ g}$ CO_2 und $0 \cdot 0862 \text{ g}$ H_2O .
- V. 0·2022 g Osazon aus reiner Glukose und käuflichem Benzylphenylhydrazin gaben bei $t = 23^\circ$, $b = 740 \text{ mm}$ $22 \cdot 6 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.
- VI. 0·2153 g Osazon aus Phenylglukosazon durch Einwirkung von reinem Benzylphenylhydrazin gaben bei $t = 23^\circ$, $b = 749 \cdot 1 \text{ mm}$ $24 \cdot 1 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | | | |
|-------------|----------|------|-------|-------|------|------|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
| C | — | — | — | 66·47 | — | — |
| H | — | — | — | 6·31 | — | — |
| N | 12·6 | 12·5 | 12·67 | — | 12·5 | 12·7 |

| | Berechnet für | | |
|---------|--|--|---|
| | Phenylglukosazon $C_{18}H_{22}O_4N_4$ | Phenyl- Benzyglukosazon $C_{25}H_{28}O_4N_4$ | Benzyphenylosazon $C_{32}H_{34}O_4N_4$ |
| C | 60·3 | 66·96 | 71·4 |
| H | 6·1 | 6·25 | 6·3 |
| N | 15·6 | 12·5 | 10·4 |

Die Analysen beweisen mit einer jeden Zweifel ausschließenden Sicherheit, daß das in Frage stehende Osazon nur das gemischte, primär-sekundäre Phenyl-Benzyphenylosazon sein kann, welches aber von Neuberg, der es aus Fruktose erhalten hat, irrtümlich als Benzyphenylosazon beschrieben worden ist. Letzteres konnte bisher nicht erhalten werden, was wohl sterische Behinderung zur Ursache haben dürfte.

Nachdem mir durch die oben angeführten Versuche bekannt geworden war, daß die Ausbeute an Osazon von dem Gehalt an Phenylhydrazin in dem käuflichen Benzyphenylhydrazin abhängt, wiederholte ich den Versuch von Neuberg, indem ich mit einer geringeren Menge Zucker arbeitete, während ich bei den anderen Zusätzen das von Neuberg beobachtete Quantum einhielt. Außerdem bediente ich mich bei diesem Versuch eines schon älteren, stark zersetzten Benzyphenylhydrazinpräparates. Auf diese Weise erzielte ich eine prozentisch höhere Ausbeute an Osazon.

1 g Fruktose wurde in wenig Wasser gelöst, mit 6 g eines älteren, käuflichen Benzyphenylhydrazins, ferner mit 4 cm^3 (50%) Essigsäure und 12 cm^3 Alkohol (96%) versetzt und 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Hierbei blieb ziemlich viel eines braunen Öles ungelöst, herrührend von dem als Verunreinigung in dem Benzyphenylhydrazin enthaltenen, schwer löslichen Benzylidenbenzyphenylhydrazon. Es wurde nun im verschlossenen Kölbchen stehen gelassen und schon nach einer halben Stunde begann das Benzylidenbenzyphenylhydrazon zu kristallisieren; das Öl wurde durch Umschütteln rasch zum Erstarren gebracht. Nach ungefähr 24 Stunden wurde die dunkelbraune schmierige Kristallmasse abgesaugt, mit etwas absolutem Alkohol gewaschen, hierauf

mit Äther wiederholt digeriert, wobei die Verunreinigungen in Lösung gingen. Das Osazon blieb in Form eines gelblich-braunen amorphen Pulvers zurück und wurde aus Alkohol umkristallisiert und mit Äther gewaschen (Schmelzpunkt 190°). Ausbeute: 40% der Theorie.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in großem Überschuß auf das Benzylphenylhydrazon der Glukose entsteht, wie ich schon gezeigt habe, Phenylglukosazon, indem der Benzylphenylhydrazinrest verdrängt wird. Ein anderer Versuch, bei dem ich ungefähr die molekularen Mengen in Reaktion treten ließ, indem ich nach Zusatz der entsprechenden Menge 50prozentiger Essigsäure in möglichst verdünnter alkoholischer Lösung durch drei Stunden über einer kleinen Flamme erhitze, lieferte zweierlei Kristalle, welche erst nach längerem Stehen zur Ausscheidung gelangten. Es war neben Phenylglukosazon auch das gemischte Phenyl-Benzylphenyl-osazon entstanden, indem nämlich bei Anwendung der molekularen Mengen von Phenylhydrazin nur eine teilweise Verdrängung des Benzylphenylhydrazinrestes eintritt.

Methylphenylhydrazin.

Veranlaßt durch die Beobachtungen, die ich bei der Einwirkung von Benzylphenylhydrazin auf Glukose gemacht hatte, habe ich auch versucht, das Methylphenylglukosazon auf direktem Wege aus Glukose und Methylphenylhydrazin darzustellen, was Emil Fischer¹ und Neuberg² nicht gelungen ist. Ersterer hat es aber auf indirektem Wege aus Glukoson dargestellt, wodurch der Beweis erbracht war, daß eine sterische Hinderung nicht vorliege, letzterer erhielt das identische Osazon aus Fruktose und sah sich dadurch veranlaßt, die Osazonbildung mit Methylphenylhydrazin, wie überhaupt mit sekundären asymmetrischen Hydrazinen als spezifische Ketosenreaktion hinzustellen.

Im Anfange stellte ich meine Versuche derart an, daß ich unter Anwendung von Glukose die gleichen Verhältnisse beobachtete, wie sie Neuberg für Fruktose vorschreibt.

¹ Berl. Ber. 22, 91 (1889).

² Berl. Ber. XXXV, 959 (1902).

Hierauf ließ ich das Reaktionsgemisch im verschlossenen Kölbchen stehen und fand nach einigen Wochen eine schwarze teerige Substanz ausgeschieden, aus welcher durch Behandeln mit Äther lichtbraune Kristalle vom Schmelzpunkt 153° gewonnen werden konnten.

Bei Anwendung von weniger Wasser als die Neuberg'sche Vorschrift verlangt und von nur sehr wenig Alkohol schied sich das teerige Produkt schon nach 3 Tagen aus und nahm nach einiger Zeit an Quantität zu. Doch ist dieser Weg umständlich und gestattet eine nur sehr geringe Ausbeute.

Für die Gewinnung des Methylphenylglukosazons verfährt man am besten auf folgende Weise:

1.8 g Traubenzucker werden analog der Vorschrift Neuberg's in 10 cm^3 Wasser gelöst, hierauf 4 g Methylphenylhydrazin und soviel Alkohol zugesetzt, daß eine klare Lösung entsteht. Nach Hinzugabe von 4 cm^3 Essigsäure (50%) wird auf dem Wasserbade durch 5 Minuten erwärmt und hierauf im verschlossenen Kölbchen 24 bis 48 Stunden stehen gelassen. Sodann versetzt man mit dem zweifachen Volumen Äther und der fünffachen Menge Ligroin, erwärmt durch 3 Minuten auf dem Wasserbad und läßt, unbekümmert um das ausgeschiedene Wasser, stehen. Gewöhnlich schon nach $\frac{1}{2}$ bis 4 Stunden (manchmal dauert es auch 2 bis 3 Tage) beginnt die Ausscheidung des Methylphenylglukosazons in Form von rotgelben bis braunen Nadeln und ist nach einigen Stunden beendet. Durch Impfen und Reiben mit dem Glasstabe wird das Auskristallisieren beschleunigt. Hierauf wird abgossen, die Kristalle mit etwas 40prozentigem Alkohol nachgewaschen und aus 40prozentigem Alkohol umkristallisiert. Es sind rotgelbe Nadeln, welche je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 142 bis 153° schmelzen.¹ Ausbeute ungefähr 30 bis 35% der Theorie. Die Identität mit dem aus Fruktose gewonnenen

¹ 0.1494 g Substanz gaben bei $t = 26^\circ$, $b = 748\text{ mm}$ 19.8 cm^3 feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4$ |
|---------|----------|---|
| N | 14.89 | 14.5 |

Präparate wurde durch den Schmelzpunkt einer Mischung beider Substanzen festgestellt, sie ergibt sich auch aus der Übereinstimmung der anderen Eigenschaften. Aus einem Gemisch von Chloroform und etwas Ligroin umkristallisiert, werden die Kristalle, wie schon Neuberg beobachtet hat, gelb und schmelzen etwas höher.

Bei Anwendung eines käuflichen Methylphenylhydrazinpräparates, welches durch seine Rotfärbung auf teilweise Zersetzung hinwies, erhielt ich neben den rotgelben Kristallen des Methylphenylglukosazons eine geringe Menge hellgelber Nadeln, welche sich in heißem 40prozentigen Alkohol nicht lösten und auf diese Weise von dem Methylphenylglukosazon getrennt werden konnten. Aus 96prozentigem Alkohol umkristallisiert, schmolzen sie bei 192°. Wie die weitere Untersuchung ergab, war dieses höher schmelzende, gelbe Produkt das Phenyl-Methylphenylglukosazon. Das angewendete Methylphenylhydrazin war somit durch geringe Mengen Phenylhydrazin verunreinigt. Letzteres dürfte durch teilweise Zersetzung des Präparates entstanden sein, ein analoger Fall, wie er von mir beim Benzylphenylhydrazin¹ näher studiert worden ist.

Bei Anwendung von Fruktose wurde das identische primärsekundäre Osazon erhalten. 1·8 g Fruktose wurden in 10 cm^3 Wasser gelöst, 4 g Methylphenylhydrazin, ferner 0·75 g Phenylhydrazin zugesetzt und umgeschüttelt. Durch Zufügen von einigen Kubikzentimetern Alkohol wurde eine klare Lösung hergestellt, welche nach Zusatz von 5 cm^3 (50%) Essigsäure im verschlossenen Kölbchen stehen gelassen wurde. Nach ungefähr einer Stunde war das Gemisch zu einem Brei rotbrauner und gelber Kristalle erstarrt. Derselbe wurde mit kaltem 40prozentigem Alkohol angerührt und abfiltriert. Beim Kochen mit 40prozentigem Alkohol gingen die rotbraunen Kristalle des Methylphenylfruktosazons in Lösung. Die ungelöst gebliebene, gelbe Substanz wurde aus heißem 96prozentigem Alkohol, in welchem sie sich ziemlich schwer löste, wiederholt umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 192 bis 195°.

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 592 (1904).

Bei der Analyse gaben 0·2063 g Substanz bei $t = 22^\circ$, $b = 740 \text{ mm}$ $28\cdot3 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{19}H_{24}O_4N_4$ |
|-------------|----------|---------------------------------------|
| N | 15·4 | 15·0 |

Der Schmelzpunkt einer Mischung dieses Präparates mit dem oben erwähnten Phenyl-Methylphenylglukosazon lag bei 192° , woraus sich die Identität beider Substanzen ergeben hat.

Es wurde ferner der Versuch gemacht, das Methylphenylglukosazon aus dem Methylphenylhydrazon darzustellen. 1 g reines Methylphenylhydrazon¹ der Glukose wurden in 20 cm^3 Alkohol von 40% heiß gelöst, 1·5 g Methylphenylhydrazin und $1\cdot5 \text{ cm}^3$ (50%) Essigsäure zugesetzt und auf dem Wasserbade durch 10 Minuten erhitzt, bis die Lösung orangerot geworden ist. Das verschlossene Kölbchen mit dem Reaktionsgemisch wurde nun 9 Stunden stehen gelassen, ohne daß selbst nach erfolgter Impfung eine Abscheidung von Kristallen eintrat. Hierauf wurde die Lösung mit dem doppelten Volumen Äther und der fünffachen Menge Ligroin versetzt, gut durchgeschüttelt; nach einigen Stunden kam etwas Osazon zur Ausscheidung. Aus dem Filtrate, welches noch durch eine halbe Stunde erhitzt wurde, erhielt ich nach einiger Zeit noch eine kleine Menge der Substanz. Im ganzen betrug die Ausbeute an Methylphenylglukosazon 0·7 g (ungefähr 50% der Theorie).

Das Methylphenylglukosazon läßt sich auch auf folgende Art erhalten: Man löst 1·8 g Traubenzucker in 10 cm^3 Wasser, fügt 4 g Methylphenylhydrazin hinzu, versetzt mit Alkohol, bis eine klare Lösung entsteht, konzentriert dieselbe durch langsames Verdampfen und stellt über konzentrierte H_2SO_4 .

¹ Das Methylphenylhydrazon wurde nach der Vorschrift Neuberg's (Ber., XXXV, 965, Anmerkung) dargestellt; doch wurde, nachdem die Lösung auf dem Wasserbade durch langsames Verdampfen ziemlich konzentriert worden war, im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen, wodurch das Hydrazon nicht in Form eines Sirups, sondern direkt als weißer Kristallbrei erhalten wurde. Aus 96prozentigem Alkohol umkristallisiert, schmolz es bei 130° (nach Neuberg 130°).

Sobald das Hydrazon sich auszuschcheiden beginnt, werden 4 cm^3 (50%) Essigsäure und ein wenig Alkohol zugesetzt und bis zum Sieden erwärmt. Hierauf gibt man Äther und Ligroin in den bereits angegebenen Mengen hinzu. Nach einigen Stunden ist das Osazon ausgeschieden.¹

Nachdem ich nun gezeigt habe, daß Glukose mit Methylphenylhydrazin, wenn auch erst nach längerer Einwirkung und in geringerer Ausbeute, als es bei der Fruktose der Fall ist, ein Osazon zu bilden vermag, so ist es klar, daß der Nachweis der Ketosen neben Aldosen mittels sekundärer asymmetrischer Hydrazine unsicher ist.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, für die mir bei der Ausführung dieser Arbeit in so reichem Maße erwiesene Unterstützung meinen innigsten Dank zu sagen.

¹ Nach den Erfahrungen Lobry de Bruyn's und van Ekenstein's ist es nicht ausgeschlossen, daß bei diesem Versuche ein Teil der Glukose schon vor dem Zusatz der Essigsäure in Fruktose umgewandelt worden ist.