

Einwirkung von sekundären asymmetrischen Hydrazinen auf Zucker

(III. Abhandlung)

von

Rudolf Ofner.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Dezember 1905.)

Vor kurzem¹ habe ich über die Darstellung des Osazons aus Glukose und Methylphenylhydrazin berichtet und dem letztern, auf Grund meiner Versuche, die für dasselbe in Anspruch genommene Bedeutung als sicheres Fruktose-reagens absprechen müssen. Meine diesbezüglichen Beobachtungen hat H. Ost² gelegentlich seiner interessanten Arbeit über »Umwandlung der Dextrose in Lävulose und Nachweis der Lävulose« vollauf bestätigt gefunden. Ich habe darauf hingewiesen, daß die Bildung des Osazons aus Glukose langsamer und auch in geringerer Ausbeute vor sich gehe, als aus Fruktose, daß ferner das Glukosazon bei einer Temperatur von 40° bereits in 24 Stunden, bei Zimmertemperatur jedoch in der Regel kaum vor 48 Stunden zu erhalten ist; Erwärmen auf dem Wasserbade ist für die Bildung des Methylphenylglukosazons von Nachteil.

Im Anschlusse an diese Untersuchung habe ich nun auch die Einwirkung des Äthylphenylhydrazins auf Glukose und

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 1153 (1904), und 26, 1165 (1905).

² Zeitschr. für angew. Chemie, Jahrg. XVIII, Heft 30 (1905).

Fruktose studiert und hiebei gefunden, daß dieses sekundäre Hydrazin bedeutend leichter und in viel kürzerer Zeit mit Glukose in essigsaurer Lösung unter Osazonbildung reagiert, als dies beim Methylphenylhydrazin der Fall ist. Bei Zimmertemperatur ist das Äthylphenylglukosazon in der Regel schon in 24 Stunden in guter Ausbeute ausgeschieden; es läßt sich jedoch, mit Hilfe kurzen Erwärmens auf dem Wasserbade, bereits in zwei bis drei Stunden gewinnen. Die Ausbeute ist aus Glukose ebenso gut wie aus Fruktose und beträgt im Durchschnitt 60%. Aus neutraler Lösung der Glukose dagegen erhält man bei entsprechender Behandlung das Äthylphenylglukosehydrazon, welches die interessante Eigenschaft zeigt, daß es sich aus absoluter äthylalkoholischer Lösung unter Bindung von 1 Molekül C_2H_6O , aus methylalkoholischer Lösung jedoch mit $\frac{1}{2}$ Molekül CH_4O Kristallalkohol ausscheidet.

Osazon aus Fruktose und Äthylphenylhydrazin.

3·6 g Fruktose werden in 15 cm^3 Wasser gelöst, zu dieser Lösung 8·2 g Äthylphenylhydrazin, 8 cm^3 50prozentige Essigsäure und 2 cm^3 Alkohol hinzugefügt. Nach einigen Minuten erfolgt beim Umschütteln plötzliche Ausscheidung eines rotbraunen Öles, welches nach einigen Stunden zu einem Kristallbrei gelber Nadeln erstarrt. Aus 50prozentigem Alkohol oder besser aus Essigester umkristallisiert, erhält man das Osazon in Form zitronengelber, feiner Nadeln vom Schmelzpunkte 143° . Ausbeute zirka 60%.

Osazon aus Glukose und Äthylphenylhydrazin.

Dieses Osazon, welches nach der Behauptung Neuberg's¹ nicht darstellbar sein sollte, wird leicht erhalten, wenn man ein dem obigen analoges Reaktionsgemisch, in dem jedoch die Fruktose durch Glukose ersetzt ist, in geschlossenem Kölbchen durch 24 bis 48 Stunden stehen läßt und nachher mit ungefähr dem zehnfachen Volumen Wasser versetzt. Vorteil-

¹ Berl. Ber. XXXV, 959 (1902).

hafter eignet sich aber ein Reaktionsgemisch von nachstehender Zusammensetzung: 1.8 g Glukose werden in 12 cm³ Wasser gelöst, mit 4.2 g Äthylphenylhydrazin, 4 cm³ Eisessig und 3 cm³ Alkohol versetzt und in geschlossenem Kölbchen zirka 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wird die Lösung mit dem zehnfachen Volumen Wasser versetzt und durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit erfolgt Ausscheidung der gelben Osazonkristalle, welche mit dem Äthylphenylfruktosazon vollkommen identisch sind. Ausbeute: 55 bis 60% reines Produkt.

Der angewendete Überschuß an Essigsäure ist für die Osazonbildung aus Glukose äußerst günstig, während unter den gleichen Umständen aus Fruktose harzige Nebenprodukte entstehen, die sich jedoch durch Digerieren mit Äther leicht entfernen lassen. Auch unterbleibt gewöhnlich bei Anwendung überschüssiger Essigsäure die freiwillige Ausscheidung des kristallisierten Fruktoseosazons; doch läßt sich das in diesem Falle ausgeschiedene Öl durch Wasserzusatz zum Erstarren bringen.

Wird jedoch behufs rascherer Darstellung des Glukosazons das nach obiger Vorschrift zusammengesetzte Reaktionsgemisch drei bis fünf Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt sofort Trübung und Abscheidung eines dunklen Öles ein. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit einigen, etwa aus Fruktose und Äthylphenylhydrazin erhaltenen Osazonkristallen geimpft und, nachdem das Öl halbfest geworden ist, mit Wasser versetzt, worauf nach kurzer Zeit die Ausscheidung der Osazonkristalle erfolgt. Die ganze Reaktionsdauer beträgt nur zwei bis drei Stunden. Das unreine Rohprodukt wird nach dem Absaugen mit Äther digeriert und aus Essigester umkristallisiert.

0.2104 g Substanz ergaben bei $b = 723 \text{ mm}$, $t = 15^\circ$ 25.8 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_4$
N	13.66	13.5

Glukoseäthylphenylhydrazon.¹

5·4 g Glukose werden mit 30 *cm*³ 90prozentigem Äthylalkohol und 4·3 g im Vakuum frisch destilliertem Äthylphenylhydrazin versetzt und durch zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung läßt man hierauf in einem Becherglase langsam im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure verdunsten. Nach ungefähr zwei Tagen beginnt die sirupöse Masse zu kristallisieren und ist, unterstützt durch zeitweiliges Reiben, nach Verlauf der gleichen Zeit zu einem Kristallbrei erstarrt. Mitunter empfiehlt es sich, die Masse mit Impfkristallen zu versehen. Um letztere zu erhalten, werden einige Tropfen der durch Eindunsten konzentrierten Lösung mit Äther versetzt, die gefällte breiige Masse durch Reiben zum Erstarren gebracht und nach erfolgtem Abgießen des Äthers mit absolutem Äthylalkohol gewaschen. Mit einem kleinen Teil der so erhaltenen weißen Substanz wird die übrige Lösung geimpft. Der gewonnene Kristallbrei wird abgesaugt und mit absolutem Äthylalkohol gewaschen. Aus wenig absolutem Äthylalkohol umkristallisiert, wird das Hydrazon in Form weißer, feiner Nadeln erhalten, welche vor Luftzutritt geschützt, ziemlich haltbar sind. Die Kristalle beginnen bei 80° zu sintern und sind bei 110° geschmolzen. Durch kurzes Trocknen bei 100° verliert die Substanz ihren Kristallalkohol und schmilzt ziemlich scharf bei 116 bis 118°.

Ausbeute 60 bis 70%.

I. 0·2020 g Substanz ergaben bei $b = 743 \text{ mm}$, $t = 15^\circ$
14·7 *cm*³ feuchten Stickstoff.

II. 0·1951 g Substanz ergaben bei $b = 737 \text{ mm}$, $t = 17^\circ$
14·7 *cm*³ feuchten Stickstoff.

¹ Die von Aloys Mütter herausgegebenen Tabellen der Schmelzpunkte der Hydrazone und Osazone etc. etc. (Göttingen 1903) enthalten irrtümlicherweise Angaben über das Glukoseäthylphenylhydrazon, doch liegt, wie aus den daselbst angeführten Daten zu ersehen ist, eine Verwechslung mit dem Glukosemethylphenylhydrazon vor.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{14}H_{22}O_5N_2 + C_2H_6O$
N.....	8·33	8·4	8·14

Die Bestimmung des Kristallalkohols wurde nach der Zeisel'schen Methode unter Beobachtung der von Goldschmiedt¹ vorgeschlagenen Modifikation vorgenommen.

0·3012 g Substanz ergaben 0·1910 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{14}H_{22}O_5N_2 + C_2H_6O$
C_2H_6O	12·4	13·37

Wird das Hydrazon analog der obigen Vorschrift in methylalkoholischer Lösung hergestellt und aus sehr wenig Methylalkohol umkristallisiert, so erhält man das Hydrazon in Form kleiner Täfelchen vom Schmelzpunkte 112 bis 116°. Das Produkt ist beständiger als das äthylalkoholhaltige Hydrazon.

- I. 0·2169 g Substanz ergaben bei $b = 740\text{ mm}$, $t = 20^\circ$ $17·4\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.
 II. 0·8425 g Substanz verloren, auf 100° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, 0·0422 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{14}H_{22}O_5N_2 + \frac{1}{2}CH_4O$
N.....	9·0	—	8·9
CH_4O	—	5·0	5·1

Der Gehalt an Kristallmethylalkohol wurde außerdem nach Analogie obiger Bestimmung des Äthylalkohols ermittelt.

¹ Monatshefte für Chemie, 19, 325 (1898).

- I. 0·2940 g Substanz ergaben 0·0931 g Jodsilber.
 II. 0·2286 g Substanz ergaben 0·0796 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{14}H_{22}O_5N_2 + \frac{1}{2}CH_4O$
CH_4O	4·3	4·7	5·1

Durch die Darstellung des Osazons aus Glukose und Äthylphenylhydrazin ist daher ein weiterer Beweis dafür erbracht worden, daß der von Neuberg¹ ausgesprochene Satz, sekundäre asymmetrische Hydrazine könnten nur mit Ketosen, nicht aber mit Aldosen unter Osazonbildung reagieren, vollkommen unrichtig ist.

¹ L. c.