

## 176. Emil Fischer: Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten. II.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

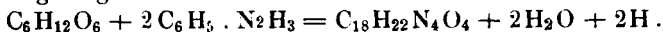
(Eingegangen am 17. März.)

Die Zuckerarten, welche alkalische Kupferlösung reduciren, bilden, wie ich früher gezeigt habe<sup>1)</sup>, mit dem Phenylhydrazin krystallisirte Verbindungen, welche in Wasser schwer löslich sind und in Folge dessen leicht isolirt werden können. Ich habe auf diese Beobachtung hin die Hydrazinbase als Reagens zum Nachweis und zur Unterscheidung der Zuckerarten empfohlen. In einzelnen Fällen ist dasselbe mit Erfolg benutzt worden, z. B. von R. v. Jacksch<sup>2)</sup> für den Nachweis des Traubenzuckers in diabetischem Harn und von C. Scheibler<sup>3)</sup> für die Unterscheidung von Galactose und Arabinose.

Einer allgemeineren Verwendung des Reagens scheint der Umstand hinderlich gewesen zu sein, dass die Constitution der betreffenden Hydrazinkörper nicht genügend aufgeklärt war. Durch die nachfolgenden Versuche wird diese Schwierigkeit beseitigt und zugleich der Beweis geliefert, dass das Verhalten gegen Phenylhydrazin durchaus in Einklang steht mit den besten neueren Untersuchungen über die Natur der Zuckerarten. Ich werde ferner an einem Beispiel, bei den Oxydationsproducten des Mannits die Vortheile zeigen, welche die Anwendung des Phenylhydrazins für die experimentelle Behandlung dieser Körperklasse bietet.

### Phenylglucosazon.

Die Verbindung entsteht aus Dextrose oder Lävulose beim Erwärmen mit einer Lösung von essigsauerm Phenylhydrazin oder einem Gemisch von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbade. Der Vorgang wird durch die empirische Gleichung dargestellt:



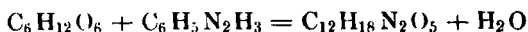
Der Wasserstoff wird nicht in Gasform frei, sondern von dem überschüssigen Phenylhydrazin aufgenommen. Dabei zerfällt dasselbe in Ammoniak und Anilin, wie folgender Versuch zeigt: 5 g Dextrose wurden mit 7 g salzsaurem Phenylhydrazin, 10 g Natriumacetat und 50 g Wasser 1½ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der vom Phenylglucosazon abfiltrirten Mutterlauge wurde in bekannter Weise eine reichliche Menge von Anilin und Ammoniak gewonnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 579.

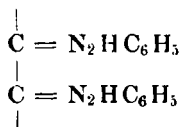
<sup>2)</sup> Zeitschrift für analyt. Chemie 24, 478.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 1731.

Das Phenylhydrazin spielt mithin bei dem Vorgange die Rolle eines Oxydationsmittels. Durch diese Beobachtung wurde es mir sehr wahrscheinlich, dass die Vereinigung des Hydrazins mit der Glucose in zwei Phasen verlaufe; das ist in der That der Fall. In der Kälte vereinigt sich die Dextrose mit dem Phenylhydrazin zu einem farblosen, leicht löslichen Product  $C_{12}H_{18}N_2O_5$ . Dasselbe entsteht aus gleichen Molekülen der Componenten nach der Gleichung:

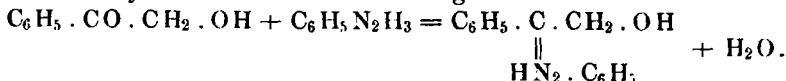


und wird später unter dem Namen Dextrosephenylhydrazin beschrieben. Es entspricht den Hydrazinderivaten der gewöhnlichen Aldehyde und Ketone. Wird dieses Product mit einer wässrigen Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin erwärmt, so verwandelt es sich in das gelbe, unlösliche Phenylglucosazon. Das letztere zeigt nun in Zusammensetzung, Farbe und Löslichkeit mit den Hydrazinderivaten des Glyoxals und der Dioxyweinsäure so grosse Aehnlichkeit, dass die Vermuthung nahe liegt, es enthalte ebenfalls die Atomgruppe:



Dieselbe kann dadurch zu Stande kommen, dass in dem oben erwähnten Dextrosephenylhydrazin eine Alkoholgruppe zum Carbonyl oxydirt wird und das letztere mit dem Hydrazin in bekannter Weise reagirt. Dass der Vorgang wirklich in dieser Weise aufgefasst werden muss, geht aus dem Verhalten des Benzoylcarbinols hervor, dessen Aehnlichkeit mit den Zuckerarten von Hunaeus und Zincke<sup>1)</sup> schon vor längerer Zeit hervorgehoben wurde.

Versetzt man eine warme, wässrige Lösung des Benzoylcarbinols mit dem Hydrazingemisch, so scheidet sich sofort ein schwach gelbes Oel ab, welches bald krystallinisch erstarrt. Die Verbindung krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in farblosen, sehr feinen Nadeln, schmilzt bei  $112^\circ$  und hat nach der Analyse des Hrn. Laubmann die Zusammensetzung  $C_{14}H_{14}N_2O$ . Sie entsteht mithin aus dem Benzoylcarbinol nach der Gleichung:

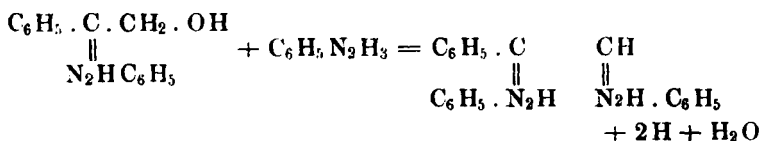


Wird dieses Product in wässrig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat im verschlossenen Rohr mehrere Stunden erhitzt, so verwandelt es sich vollständig in die Verbindung  $C_{20}H_{18}N_4$ , welche aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1490 und XIII, 641.

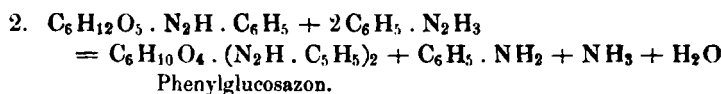
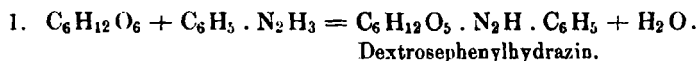
vom Schmelzpunkt 152° krystallisiert und später von Hrn. Laubmann ausführlicher beschrieben werden soll.

Ueber die Constitution dieses Körpers kann man nicht zweifelhaft sein. Es entsteht aus der oben erwähnten, farblosen Hydrazinverbindung des Benzoylcarbinols nach der Gleichung:



und ist mithin das Phenylglyoxaldiphenylhydrazin<sup>1)</sup>.

Fasst man alle diese Beobachtungen zusammen, so ist die Entstehung des Phenylglucosazons aus Dextrose in folgender Weise zu formuliren.



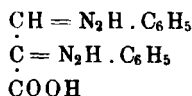
Dasselbe Phenylglucosazon entsteht bekanntlich auch aus der Lävulose und der Vorgang ist hier unzweifelhaft in derselben Weise zu deuten.

Als Zwischenproduct wird in letzterem Falle das Lävulosephenylhydrazin entstehen, welches mit der Dextroseverbindung isomer sein muss. Ich habe zwar die Verbindung noch nicht dargestellt, zweifle aber nicht an ihrer Existenz. — Diese Thatsachen genügen, um die Constitution des Phenylglucosazons zu beurtheilen. Nach den schönen Untersuchungen von Kiliani<sup>2)</sup> hat die Lävulose die Formel:



während in der Dextrose der reactionsfähige Sauerstoff am Ende der

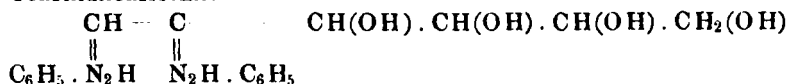
<sup>1)</sup> Verbindungen von dem Typus des Glyoxaldiphenylhydrazin bilden sich allgemein sehr leicht; so entsteht aus der Bibrombrenztraubensäure und Phenylhydrazin die Säure



welche in der Mitte zwischen dem Glyoxaldiphenylhydrazin und dem Tartrazin steht, wie das letztere ein gelber Farbstoff ist und sich von der noch unbekannten Säure  $\text{CHO} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$  ableitet. Die Verbindung wird später von Hrn. Nastvogel genauer beschrieben werden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 3066 und XIX, 221, 767, 1916.

Kohlenstoffkette steht. Daraus folgt für das Phenylglucosazon die Constitutionsformel



In der gleichen Art ist die Bildung der früher beschriebenen Derivate der anderen Zuckerarten aufzufassen.

### Dextrosephenylhydrazin.

Eine wässrige Lösung von Dextrose löst die Hydrazinbase in reichlicher Menge und verbindet sich damit in der Kälte langsam aber vollständig zu Dextrosephenylhydrazin  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ . Für die Isolirung des letzteren ist es rathsam, in sehr concentrirter Lösung zu arbeiten. Zwei Theile reiner Dextrose werden in 1 Theil Wasser gelöst und nach dem Erkalten 2 Theile reines Phenylhydrazin hinzugesetzt. Das klare, schwach gelbe Gemisch erstarrt nach 1—2 Tagen krystallinisch. Dasselbe wird zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins mit Aether ausgelaugt, wobei es zweckmässig ist, die teigige Masse mit dem Lösungsmittel sorgfältig zu verreiben. Der krystallinische Rückstand wird filtrirt, in wenig warmem Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Aether wieder abgeschieden. Wiederholt man diese Operation noch einmal, so ist das Product chemisch rein. Dasselbe wurde für die Analyse im Vacuum getrocknet.

0.1205 gaben 0.075 Wasser und 0.2365 Kohlensäure.

0.158 gaben 13.7 ccm Stickstoff bei 752 mm 12° Kohlenstoff.

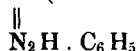
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$
C	53.52	53.33 pCt.
H	6.92	6.67 „
N	10.18	10.37 „
O	—	29.63 „

Die Verbindung ist in Wasser und heissem Alkohol sehr leicht, in Aether, Chloroform und Benzol nahezu unlöslich. Aus der concentrirten, alkoholischen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in farblosen, sehr feinen Krystallen ab, welche bei 144—145° schmelzen und bei höherer Temperatur verkohlen; sie besitzt einen stark bitteren Geschmack. In kalter, concentrirter Salzsäure löst sie sich ohne Farbe und allem Anschein nach ohne Zersetzung; erwärmt man aber die Lösung, so bräunt sie sich und nach kurzer Zeit scheidet sich salzsaures Phenylhydrazin ab. Die Verbindung zerfällt offenbar ähnlich den Hydrazinderivaten der gewöhnlichen Aldehyde und Ketone unter dem Einfluss der Säuren in Hydrazin und Dextrose, welche letztere weiter in bekannter Weise unter Bildung von Huminsubstanzen verändert wird.

Erwärmt man das Dextrosephenylhydrazin in wässriger Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium auf dem Wasserbade, so erscheinen sehr bald die feinen, gelben Nadeln des Phenylglucosazons (Schmelzpunkt gefunden  $204^{\circ}$ ).

Von Zinkstaub und Essigsäure wird die Verbindung in gelinder Wärme reducirt; sie liefert dabei Anilin und eine Base, welche ebenso wie das Isoglucosamin<sup>1)</sup> isolirt wird. Dieselbe ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich und wurde noch nicht krystallisirt erhalten. Ich werde auf dieselbe später zurückkommen.

Das Dextrose-Phenylhydrazin ist in Bildungsweise und Eigenschaften den Hydrazinderivaten der Aldehyde und Ketone so ähnlich, dass man ihm ohne Bedenken die Formel  $\text{HC} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$



geben kann, und dadurch gewinnt ferner die bekannte Aldehydformel des Traubenzuckers eine neue nicht unwesentliche Stütze. Die einzige Thatsache, welche gegen diese Formel geltend gemacht wird, ist das indifferente Verhalten des Traubenzuckers gegen die farblose Lösung von Fuchsin in schwefliger Säure. Ich glaube dazu bemerken zu dürfen, dass man bisher keinen einzigen Oxyaldehyd mit der Atomgruppe  $\text{COH} - \text{CH}(\text{OH}) -$  mit diesem Reagens geprüft hat und dass man ferner über den Grund der Färbung noch vollständig im Unklaren ist.

### Galactose-Phenylhydrazin.

Die Galactose verbindet sich mit der Hydrazinbase in der Kälte rascher als die Dextrose.

5 g Galactose, welche nach der Methode von Soxhlet<sup>2)</sup> dargestellt war, wurden in 3 g Wasser heiss gelöst und nach dem Erkalten 5 g reines Phenylhydrazin hinzugegeben. Das klare Gemisch war bereits nach 1 Stunde grösstentheils erstarrt. Nach 24 Stunden wurde die Masse mit Aether behandelt und der krystallinische Rückstand in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich die Verbindung in feinen farblosen Nadeln ab, welche im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5 \cdot \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  haben und bei  $158^{\circ}$  (uncorr.) schmelzen.

0.1742 g gaben 0.1066 g Wasser und 0.3415 g Kohlensäure.

0.2215 g gaben 19.9 cc Stickstoff bei 742 mm und  $13^{\circ}$  C.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1920.

<sup>2)</sup> Journal für prakt. Chemie 21, 269.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_5$
C	53.46	53.33 pCt.
H	6.81	6.67 „
N	10.36	10.37 „
O	—	29.63 „

Die Verbindung ist in heissem Wasser sehr leicht, in Aether gar nicht löslich. Von heissem Alkohol sind ungefähr 10 Theile nöthig. Beim Erkalten fällt sie zum grössten Theil wieder aus. Mit starker Salzsäure erwärmt, regenerirt sie Phenylhydrazin. Mit dem Phenylhydrazingemisch auf dem Wasserbade erwärmt, liefert sie das

#### Phenylgalactosazon.

Die Verbindung ist früher kurz beschrieben. Sie entsteht direct aus der Galactose beim Erhitzen mit dem Hydrazinreagens. Ich habe die Bedingungen für die Darstellung und die Eigenschaften des Körpers von neuem untersucht.

2 g reiner Galactose vom Schmelzpunkt  $162^{\circ}$  (nach Soxhlet dargestellt) wurden mit 8 g salzsaurem Phenylhydrazin, 12 g krystallisirtem Natriumacetat und 40 g Wasser auf dem Wasserbade erhitzt. Nach etwa 15 Minuten beginnt die Abscheidung von feinen gelben Nadeln. Nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden betrug das Gewicht des Niederschlages 1.4 g; nach weiterem  $1\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen des Filtrats wurden noch 1 g desselben Productes erhalten. Die Mutterlauge lieferte kein brauchbares Product mehr. Die Gesamtausbeute beträgt mithin 120 pCt. der angewandten Galactose.

Das Galactosazon ist in heissem Alkohol und Aceton verhältnissmässig leicht, in Aether, Benzol, Chloroform und kaltem Wasser fast unlöslich. Aus den concentrirten Lösungen krystallisirt es beim Erkalten in gelben Nadeln. Dieselben kommen langsamer und sind viel derber, als die feinen Nadelchen, in welchen das Phenylglucosazon unter denselben Bedingungen krystallisirt.

In heissem Wasser löst es sich sehr wenig und fällt beim Erkalten in gelben Flocken aus.

Dagegen wird es von verdünntem (60 pCt.) Alkohol in der Wärme leichter gelöst als von absolutem Alkohol. Dasselbe ist auch der Fall bei dem isomeren Phenylglucosazon.

Den Schmelzpunkt der Verbindung habe ich früher zu  $182^{\circ}$  angegeben. C. Scheibler<sup>1)</sup> hat später  $171^{\circ}$  gefunden. Diese Zahl, welche auch in Beilstein's Handbuch übergegangen, ist jedenfalls von der Wahrheit weiter entfernt als die meinige. Ein Präparat, welches aus der concentrirten Lösung von Aceton auf Zusatz von Aether in feinen, gelben, zu kugligen Aggregaten vereinigten Nadeln

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1731.

krystallisirt war, färbte sich beim raschen Erhitzen erst gegen 188° dunkel und schmolz vollständig bei 193—194° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, in welcher Gasentwicklung stattfand.

Ich bemerke jedoch, dass die Bestimmung des Schmelzpunktes hier nicht so sicher ist, wie bei dem Phenylglucosazon. Die Verbindung zersetzt sich, allerdings sehr langsam, wenig über 180°, bevor sie schmilzt. Erhitzt man nun bei der Schmelzpunktsbestimmung recht vorsichtig und langsam, so findet man denselben niemals constant, sondern in Folge der theilweisen Zersetzung schwankend zwischen 188—191°, manchmal auch noch tiefer.

Die gleiche Erscheinung zeigen das Lactosazon und Maltosazon und endlich sehr viele einfachere Hydrazinderivate; z. B. die Phenylhydrazinbrenztraubensäure. In allen diesen Fällen erhält man nur beim raschen Erhitzen einen constanten Schmelzpunkt. Von Zinkstaub und Essigsäure wird das Phenylgalactosazon in wässrig-alkoholischer Lösung in eine Base verwandelt, welche wohl dem Isoglucosamin entspricht, aber bisher nicht krystallisirt erhalten wurde.

#### Phenylsorbinazon.

Die Verbindung ist in der ersten Mittheilung flüchtig erwähnt. Zur Darstellung derselben wird 1 Theil Sorbin <sup>1)</sup> mit 3 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin, 5 Theilen krystallisiertem Natriumacetat und 10 Theilen Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Phenylsorbinazon scheidet sich zunächst als rothes Oel ab, welches beim Abkühlen sofort krystallinisch erstarrt.

Das rothgefärbte Rohproduct wird mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Aether ausgelaugt, abfiltrirt und von der rothen Mutterlauge durch Pressen befreit. Das Präparat ist jetzt rein gelb; seine Menge ist gleich dem angewandten Sorbin. Löst man dasselbe in warmem Aceton und fügt zu der concentrirten Lösung Aether, so scheiden sich nach kurzer Zeit äusserst feine gelbe Nadeln ab, welche zu kugligen Aggregaten vereinigt sind. Dieselben wurden nochmals in reinem Aceton gelöst, wieder mit Aether abgeschieden und im Vacuum getrocknet. Die Analyse dieses Productes führt zu der Formel  $C_{18}H_{22}N_4O_4$ .

1. 0.19 g gaben 0.1105 g Wasser und 0.418 g Kohlensäure.
2. 0.203 g gaben 0.1175 g Wasser und 0.4465 g Kohlensäure.
- 0.2115 g gaben 28.3 cc Stickstoff bei 756.5 mm und 15° C.

<sup>1)</sup> Eine beträchtliche Menge der seltenen Zuckerart wurde mir von Hrn. Prof. Freund in Lemberg zum Geschenk gemacht. Ich benutze gerne diese Gelegenheit, demselben dafür herzlichen Dank zu sagen.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_4$
	I.	II.	
C	60.00	59.99	60.33 pCt.
H	6.47	6.45	6.14 »
N	15.59	—	15.65 »
O	—	—	17.88 »

Die Zusammensetzung des Sorbins war bisher keineswegs sicher festgestellt; denn die von Pelouze<sup>1)</sup> erhaltenen analytischen Zahlen lassen die Wahl zwischen allen Formeln  $C_nH_{2n}O_n$ . Ich habe deshalb mit besonderer Sorgfalt die Zusammensetzung des Phenylsorbinazons ermittelt, weil dasselbe das einzige krystallisirte Derivat dieser Zuckerart ist. Mehrere Analysen der Hydrazinverbindung, welche durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt war, ergaben einen Kohlenstoffgehalt, der 1—1½ pCt. unter der oben berechneten Menge blieb, und es war deshalb die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das Sorbin nicht die Formel  $C_6H_{12}O_6$ , sondern eine kohlenstoffärmere Verbindung sei, wie es neuerdings von Kiliani<sup>2)</sup> für die Arabinose nachgewiesen wurde. Durch die Analyse des sorgfältig gereinigten Sorbinazons habe ich indessen die Ueberzeugung gewonnen, dass das Sorbin selbst die Formel  $C_6H_{12}O_6$  besitzt und mithin als wahre Zuckerart der Glucose-Reihe zu betrachten ist.

Die Verbindung sintert gegen 162° und schmilzt vollständig bei 164° ohne Gasentwicklung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

In heissem Wasser ist sie nur wenig mit gelber Farbe löslich und scheidet sich beim Erkalten als gelbe Gallerte ab. In Aether, Benzol und Chloroform ist sie fast unlöslich; dagegen wird sie von heissem Alkohol und Aceton ziemlich leicht mit rein gelber Farbe gelöst. Sie ist hierdurch, sowie durch den weit niedrigeren Schmelzpunkt leicht von dem isomeren Glucosazon und Galactosazon zu unterscheiden.

Aus der concentrirten alkoholischen Lösung krystallisirt sie beim Erkalten in äusserst feinen mikroskopischen Nadeln, welche zu kugligen Aggregaten vereinigt sind. In derselben Form scheidet sie sich aus der Lösung in Aceton auf Zusatz von Aether ab.

Sie reducirt ebenfalls alkalische Kupferlösung in der Hitze sehr stark.

#### Phenyllactosazon.

Darstellung, Analyse und Schmelzpunkt der Verbindung sind früher angegeben. Sie unterscheidet sich von den drei vorhergehenden Azonen durch die grössere Löslichkeit in heissem Wasser, woraus sie am

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 83, 47.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 339.



besten umkrystallisirt wird. Sie löst sich in 80—90 Theilen kochendem Wasser; beim Erkalten scheidet sie sich daraus als gelbe körnig krystallinische Masse ab, welche unter dem Mikroskop als kugelförmige Aggregate von feinen kurzen Prismen erscheint. Von heissem Alkohol wird sie etwas leichter gelöst als von Wasser und scheidet sich aus dieser Lösung sehr langsam ab.

In Aether, Benzol, Chloroform ist sie unlöslich. Am leichtesten wird sie von heissem Eisessig aufgenommen; diese Lösung färbt sich bei bald roth bis braun.

Bei der Darstellung des Phenyllactosazons entsteht in kleiner Menge ein anderes Product, welches in heissem Wasser fast unlöslich ist und beim Umkrystallisiren des Rohproductes zurückbleibt.

Dasselbe ist das Anhydrid des Phenyllactosazons und kann aus dem letzteren leicht in folgender Weise erhalten werden:

10 g Phenyllactosazon werden in 1 Liter heissem Wasser gelöst, dann 1 g verdünnte Schwefelsäure (von 20 pCt.) hinzugesetzt und auf dem Wasserbade  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden erhitzt. Dabei scheidet sich das Phenyllactosazonanhydrid in schönen gelben Nadeln ab. Wendet man erheblich mehr Schwefelsäure an, als oben angegeben, so entsteht das Anhydrid entweder gar nicht oder nur in verschwindend kleiner Menge. Die überflüssige Säure zerstört nämlich das Lactosazon unter Abspaltung von Phenylhydrazin; gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit dunkelroth. Es ist aus diesem Grunde nicht möglich, das Lactosazon durch Säuren in ähnlicher Weise zu zerlegen wie den Milchzucker selber. Ich habe den Versuch öfters wiederholt in der Erwartung, aus dem Lactosazon entweder Glucosazon oder Galactosazon zu gewinnen und dadurch Aufschluss zu erhalten, wie Dextrose und Galactose in dem Milchzucker mit einander verbunden sind. Das Anhydrid wurde aus heissem verdünnten (60 pCt.) Alkohol umkrystallisirt. Es bildet schöne gelbe Nadeln, welche die Zusammensetzung  $C_{24}H_{30}N_4O_8$  besitzen. Für die Analyse wurde das Präparat bei  $100^0$  getrocknet.

0.164 gaben 0.092 Wasser und 0.3442 Kohlensäure.

0.1193 gaben 11.5 Ct. Stickstoff bei 755 mm und  $18^0$  C.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{30}N_4O_8$
C	57.2	57.37 pCt.
H	6.25	5.98 „
N	11.06	11.15 „
O	—	25.5 „

Das Anhydrid ist in Wasser, Aether und Benzol nahezu unlöslich. In heissem, absolutem Alkohol ist es verhältnissmässig leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen, gelben, biegsamen Nadeln. Dieselben schmelzen beim raschen Erhitzen zwischen  $223$ — $224^0$  (uncorr.) und zersetzen sich dabei unter lebhafter Gasentwicklung. In verdünntem Alkohol gelöst, reducirt es alkalische Kupferlösung in der Wärme

recht stark. Aus dem Phenylmaltosazon<sup>1)</sup> habe ich auf demselben Wege kein schwer lösliches Product erhalten.

Zum Schluss gebe ich eine kurze Uebersicht der 5 bekannten Azone, welche ihre Unterscheidung und ihre Benutzung für die Erkennung der betreffenden Zuckerarten erleichtern soll.

### 1. Azone von der Formel $C_{16}H_{22}N_4O_4$ .

Sie sind in heissem Wasser sehr schwer löslich, in Aether, Chloroform und Benzol fast unlöslich, am leichtesten werden sie von heissem Eisessig aufgenommen; aber diese Lösung färbt sich bald dunkel, so dass der Eisessig zum Umkrystallisiren wenig geeignet ist.

a) Phenylglucosazon. Dasselbe entsteht aus Dextrose und Lävulose, ferner aus dem Dextrose-Phenylhydrazin endlich aus dem Glucosamin<sup>2)</sup> und Isoglucosamin<sup>3)</sup>. Es schmilzt in reinem Zustande bei 204—205° (uncorr.) unter Gasentwicklung. In heissem, absolutem Alkohol ist es schwer löslich, leichter wird es von heissem, verdünntem Alkohol (60 pCt.) aufgenommen und krystallisirt daraus in feinen, gelben mit blossen Auge leicht erkenntlichen Nadelchen.

b) Phenylgalactosazon wurde bisher aus der Galactose und dem Galactose-Phenylhydrazin gewonnen. Es ist in heissem, absolutem Alkohol etwas leichter löslich als das vorhergehende und krystallisirt daraus in gelben, ziemlich kompakten Nadeln. Beim raschen Erhitzen färbt es sich gegen 188° dunkel und schmilzt vollständig bei 193—194° unter Gasentwicklung.

c) Phenylsorbinazon wurde bisher nur aus Sorbin gewonnen. In heissem, absolutem Alkohol und Aceton ist es erheblich leichter löslich als die vorhergehenden. Aus der concentrirten, alkoholischen Lösung scheidet es sich in der Kälte langsam in eigenthümlichen, kugligen Aggregaten ab, welche unter dem Mikroskop als äusserst feine, biegsame Nadelchen erscheinen. Die reine Verbindung sintert gegen 162° zusammen und schmilzt vollständig bei 164° ohne Gasentwicklung.

### 2. Azone von der Formel $C_{24}H_{32}N_4O_9$ .

Sie sind in heissem Wasser verhältnissmässig leicht löslich, in Aether, Benzol, Chloroform fast unlöslich, in heissem Eisessig leicht löslich.

a) Phenyllactosazon schmilzt bei 200° unter Gasentwicklung und löst sich vollständig in 80—90 Theilen heissem Wasser. Beim

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> Tiemann, Diese Berichte XIX, 50.

<sup>3)</sup> Fischer, Diese Berichte XIX. 1923.

Erkalten scheidet es sich als gelbe, körnig-krystallinische Masse ab, welche unter dem Mikroskop als feine, kurze, zu kugligen Aggregaten vereinigte Prismen erscheint.

Durch sehr verdünnte Schwefelsäure wird es in das Anhydrid  $C_{24}H_{30}N_4O_8$  verwandelt, welches auch in heissem Wasser fast unlöslich ist und bei  $223-224^{\circ}$  unter Gasentwicklung schmilzt.

b) Phenylmaltosazon löst sich in ungefähr 75 Theilen kochendem Wasser; in heissem Alkohol ist es etwas leichter löslich. Aus heissem Wasser krystallisirt es leicht in schön gelben mit blossen Auge kenntlichen Nadeln, welche nicht wie bei dem Lactosazon zu Aggregaten vereinigt sind und dadurch leicht von jenen unterschieden werden können. Der früher angegebene Schmelzpunkt  $190-191^{\circ}$  ist nicht richtig. Erhitzt man die aus Wasser krystallisirte Verbindung im Capillarrohr rasch, so schmilzt sie erst bei  $206^{\circ}$  vollständig zu einer dunklen Flüssigkeit, welche sich sofort unter starker Gasentwicklung zersetzt.

Beim langsamen Erwärmen wird die Beobachtung des Schmelzpunktes sehr unsicher, schon bei  $190-193^{\circ}$  färbt sich dann die Substanz dunkel, sintert zusammen und schmilzt schliesslich unter völliger Zersetzung.

#### Mannitose.

Schon in der ersten Mittheilung habe ich die Absicht geäussert, die von Gorup-Besanez durch Oxydation des Mannits erhaltene Zuckerart mit Phenylhydrazin zu prüfen. Inzwischen hat F. W. Dafert<sup>1)</sup> seine schönen Versuche über die Oxydation des Mannits ausführlich beschrieben. Derselbe kommt zu dem Schluss, dass die Mannitose identisch sei mit der Lävulose. Er hat ferner unter den Oxydationsproducten des Mannits noch ein zweites Product beobachtet, welches ebenfalls Fehling'sche Lösung reducirt, dessen Isolirung ihm aber nicht gelungen ist. Ohne die Tragweite der Dafert'schen Versuche irgendwie bezweifeln zu wollen, habe ich es doch nicht für überflüssig gehalten, dieselben mit Hilfe von Phenylhydrazin zu prüfen, weil das Glucosazon das einzige gut krystallisirte Derivat der Lävulose ist. Meine Beobachtungen stehen mit den Schlussfolgerungen von Dafert in völligem Einklang.

Der Mannit liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure zwei Producte, welche mit Phenylhydrazin schwer lösliche Verbindungen bilden. Die eine derselben ist Phenylglucosazon. Seine Bildung bestätigt die Behauptung von Dafert, dass die Mannitose identisch mit Lävulose sei. Das zweite Hydrazinderivat hat die Zusammen-

<sup>1)</sup> Dafert, vorläufige Mittheilung, diese Berichte XVII, 227, und ausführlich: Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie, 1884.

setzung  $C_{12}H_{18}N_2O_5$ , ist mithin kein Azon, sondern wahrscheinlich das Hydrazinderivat einer neuen Verbindung  $C_6H_{12}O_6$ .

10 g Mannit wurden nach der Vorschrift von Dafert mit 66 ccm Wasser auf 33 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.41 8 Stunden lang auf  $42^\circ$  erwärmt, dann die Lösung zur Zerstörung der salpetrigen Säure mit wenig Harnstoff versetzt und unter Abkühlen mit Natronlauge genau neutralisirt. Jetzt wurde eine lauwarme Lösung von 10 g salzsaurem Phenylhydrazin und 15 g Natriumacetat in 80 g Wasser zugegeben. Nach kurzer Zeit schied sich eine reichliche Menge eines schwach gelben krystallinischen Niederschlages ab. Derselbe wurde nach einer halben Stunde abfiltrirt. Er ist die oben erwähnte Verbindung  $C_{12}H_{18}N_2O_5$ .

Das Filtrat gab beim Erhitzen auf dem Wasserbade im Laufe von einer Stunde eine reichliche Menge von Phenylglucosazon, welches nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei  $204^\circ$  schmolz und folgende analytische Zahlen gab:

0.1098 gaben 0.243 Kohlensäure und 0.063 Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_4$
C	60.35	60.33 pCt.
H	6.39	6.14 „

Die Verbindung  $C_{12}H_{18}N_2O_5$  wurde zunächst aus heissem Wasser, dann aus heissem verdünntem Alkohol (60 pCt.) umkrystallisirt und für die Analyse bei  $100^\circ$  getrocknet.

0.2395 gaben 0.147 Wasser und 0.4655 Kohlensäure.

0.2325 gaben 20.18 ccm Stickstoff bei  $14^\circ$  C. und 760 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_5$
C	53.00	53.33 pCt.
H	6.83	6.67 „
N	10.21	10.37 „
O		29.63 „

Der Körper bildet feine glänzende, fast farblose, eigenthümlich geförnte Blättchen, welche bei  $188^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Er ist heissem Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich in der Kälte grösstentheils wieder ab. In heissem absolutem Alkohol und in Aceton ist er recht schwer löslich; viel leichter wird er von verdünntem Alkohol aufgenommen. In concentrirter Salpetersäure löst er sich; beim Erwärmen bräunt sich die Flüssigkeit und beim Abkühlen krystallisirt salzsaures Phenylhydrazin. Die Verbindung ist isomer mit dem Dextrosephenylhydrazin, unterscheidet sich aber davon durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser. Sie scheint das Derivat eines Körpers  $C_6H_{12}O_6$  zu sein, welcher aber kaum den gewöhnlichen Zuckerarten dieser Formel entsprechend constituirt sein wird.

Wie die vorstehenden Versuche von neuem zeigen, bildet das Phenylhydrazin ein bequemes Mittel zur Isolirung und Erkennung

von Producten, deren Abscheidung nach den älteren Methoden äusserst mühsam oder geradezu unmöglich ist. Es liegt nahe, ein solches Hilfsmittel auszubenten für die Untersuchung der Oxydationsproducte anderer mehrwerthiger Alkohole. Ich habe mich zu dem Zwecke mit Hrn. Dr. Tafel vereinigt. Als erstes Resultat der gemeinsamen Arbeit kann ich mittheilen, dass das Glycerin, der Erythrit und Dulcit bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure stark reducirende Lösungen liefern, aus welchen mit Hülfe von Phenylhydrazin schwer lösliche, schön krystallisirende Producte isolirt werden können. Wir werden über diese Versuche in nächster Zeit weitere Mittheilung machen.

Unter dem Namen Zuckerarten stellt man noch heutzutage eine Reihe von Verbindungen der Formel  $C_6H_{12}O_6$  zusammen, welche süß schmecken, aber in ihrem Verhalten die grösste Verschiedenheit zeigen. In den kleineren Lehrbüchern<sup>1)</sup> findet man an der Seite des Traubenzuckers den Inosit und die Dambose aufgeführt. Das Handbuch von Beilstein bringt unter derselben Rubrik noch den Scyllit und 8 andere Verbindungen, deren Individualität zweifelhaft ist. Eine brauchbare Definition des Begriffes Zucker ist den Chemikern bisher nicht geläufig. Für den Fachmann mag das ziemlich gleichgültig sein, aber für die Zwecke des Unterrichts ist es hinderlich und für alle der organischen Chemie ferner stehenden Forscher bringt diese Zusammenstellung manchen Irrthum mit sich.

Die wahren Zuckerarten, welche mit der Dextrose in Parallele gestellt werden können, sind Aldehyd- und Ketonalkohole. Sie reduciren die Fehling'sche Lösung und liefern mit Phenylhydrazin die Azone. Ich schlage deshalb vor, zu den Zuckerarten von der Formel  $C_6H_{12}O_6$  nur diejenigen Substanzen zu rechnen, welche die erwähnten beiden Reactionen zeigen. Es gehören dahin unzweifelhaft Dextrose, Lävulose, Galactose und Sorbin. Für die Arabinose ist vor kurzem durch Kiliani nachgewiesen, dass sie nicht 6 sondern 5 Kohlenstoffatome enthält. Bezüglich des Inosits habe ich schon früher die Vermuthung ausgesprochen, dass er nicht zu den Zuckerarten gehöre, weil er weder alkalische Kupferlösung reducirt noch sich mit Phenylhydrazin verbindet. Durch die interessante Arbeit von Maquenne<sup>2)</sup> wissen wir jetzt, dass der Inosit ein Abkömmling des Benzols ist.

Die Dambose gehört allem Anscheine nach auch in die aromatische Reihe; jedenfalls hat sie ausser der Formel mit dem Traubenzucker nichts gemein. Dasselbe gilt von dem Scyllit.

<sup>1)</sup> Vergl. Fittig, Grundriss der organischen Chemie, XI. Aufl., 1886 und V. von Richter, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, IV. Aufl., 1885.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 1887, CIV, 297.

Die sieben anderen Verbindungen, welche im Handbuch von Beilstein aufgeführt sind, reduciren die alkalische Kupferlösung.

Die Mannitose fällt als identisch mit Lävulose in Zukunft weg.

Die übrigen sechs werden wohl mit wenigen Ausnahmen dasselbe Schicksal erfahren.

Die Zuckerarten  $C_{12}H_{22}O_{11}$  verhalten sich verschieden gegen alkalische Kupferlösung und Phenylhydrazin. Rohrzucker ist indifferent. Milchzucker und Maltose reduciren und liefern Hydrazinderivate. Diese Verschiedenheit lässt auf eine wesentlich verschiedene Constitutionen schliessen. Milchzucker und Maltose enthalten offenbar noch einmal die Gruppe  $-CO-CHOH-$ , während im Rohrzucker diese Atomgruppe der beiden Componenten durch die Anhydridbildung verändert ist.

In diese Klasse sind alle Verbindungen  $C_{12}H_{22}O_{11}$  aufzunehmen, welche durch verdünnte Säuren in wahre Zuckerarten der Formel  $C_6H_{12}O_6$  verwandelt werden, mithin als Anhydride der letzteren zu betrachten sind.

Bei der Ausführung dieser Arbeit bin ich von Hrn. Dr. Rahnenführer auf's eifrigste unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

# **177. J. H. Ziegler und M. Locher: Ueber die Tartrazine, eine neue Klasse von Farbstoffen.**

(Eingegangen am 5. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von E. Fischer zuerst eingehend studirte Klasse der Hydrazinverbindungen hat ihre erste industrielle Bedeutung durch die technische Darstellung des Antipyrins von L. Knorr durch die Höchster Farbwerke im Jahre 1883 erhalten. Für die Farbentechnik ist jene Körperklasse circa 1 Jahr später von dem einen von uns [Z] durch Darstellung ihrer Verbindungen mit der kurz vorher von Kekulé als Dioxyweinsäure näher charakterisirten Carboxytartronsäure und durch Ausarbeitung seiner Methode zu einem technischen Verfahren in den Laboratorien der Bindschedler'schen Fabrik für chemische Industrie in Basel nutzbar gemacht und in Deutschland von der badischen Anilin- und Sodafabrik (D. P. 34294) im Juni 1885 geschützt worden.

Nachdem wir in der Absicht, in diesen Berichten eine Mittheilung über diesen Gegenstand zu machen, die wissenschaftliche Bearbeitung