

Uebrigen zeigen die so erhaltenen Körper in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Octobromuvinon.

| Gefunden | |
|---------------|------------|
| I. | II. |
| Br 79.21 | 75.03 pCt. |

280. Emil Fischer und Julius Tafel: Oxydation der mehrwerthigen Alkohole.

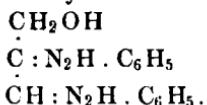
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. März 1887.)

Als Oxydationsproducte der mehrwerthigen Alkohole hat man bisher nur Säuren gefunden; die dabei höchst wahrscheinlich zuerst entstehenden Aldehyde oder Ketone sind aus Mangel an geeigneten Methoden nicht beobachtet, geschweige denn isolirt worden. Eine einzige Ausnahme bildet der Mannit. Aus diesem erhielt Gorup-Besanez¹⁾ eine Zuckerart, die sogenannte Mannitose, welche nach den Untersuchungen von Dafert²⁾ und dem Verhalten gegen Phenylhydrazin identisch mit Lävulose ist.

Wie bereits in der vorhergehenden Mittheilung³⁾ über die Hydrazinderivate der Zuckerarten kurz erwähnt ist, haben wir infolge dieses Resultates die anderen mehrwerthigen Alkohole, das Glycerin, den Erythrit und Dulcit mit Salpetersäure oxydiert und zum Nachweis der Aldehyd- oder Ketonalkohole das Phenylhydrazin benutzt.

In allen diesen Fällen wurden Hydrazinderivate gewonnen, welche den Verbindungen der Zuckerarten in Zusammensetzung, Bildungsweise und Eigenschaften durchaus entsprechen. So erhielten wir aus dem Glycerin ein prachtvoll krystallisiertes Product von der Formel



Dasselbe entsteht aller Wahrscheinlichkeit nach aus Glycerinaldehyd $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COH}$ oder dem isomeren Keton $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 118, 273.

²⁾ Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1884.

³⁾ Diese Berichte XX, 821.

Auf demselben Wege wurde aus dem Erythrit die Verbindung $C_4H_6O_2(N_2H \cdot C_6H_5)_2$ und aus dem Dulcit ein Isomeres des Phenylglucosazons gewonnen.

Es scheint uns zweckmässig, die Namen dieser Producte dem »Phenylglucosazon« nachzubilden. Wir nennen deshalb das Glycerinderivat Phenylglycerosazon, die Erythritverbindung Phenylerythrosazon.

Wir schlagen ferner für diese grosse Klasse von Hydrazinderivaten, welche sämmtlich Abkömmlinge des Glyoxaldiphenylhydrazins sind, den Sammelnamen Osazone vor, welcher bezeichnender und sicherer ist, als das in der früheren Mittheilung gebrauchte Wort »Azon«.

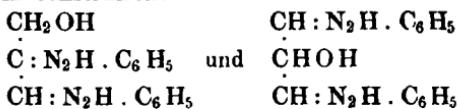
Phenylglycerosazon.

50 g Glycerin wurden mit 100 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.18 auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 5 bis 10 Minuten trat eine lebhafte Reaction ein, welche durch Kühlen mit Wasser so gemässigt wurde, dass nach 15 bis 20 Minuten die Gasentwicklung beendet war. Die Flüssigkeit reducirt jetzt nach dem Uebersättigen mit Alkali Fehling'sche Lösung in gelinder Wärme sehr stark. Eine maassanalytische Bestimmung ergab, dass ihr Reductionsvermögen gleich war einer Lösung von 4.3 g Traubenzucker. Zur Entfernung der salpetrigen Säure wurde die Flüssigkeit zunächst mit etwas Harnstoff behandelt, dann mit Natronlauge neutralisiert, mit Essigsäure schwach angesäuert und jetzt mit einer Lösung von 50 g salzaurem Phenylhydrazin und 75 g krystallisiertem Natriumacetat versetzt. Sie färbt sich dabei sofort gelbroth, trübt sich bald und scheidet im Laufe von 24 Stunden in reichlicher Menge ein rothbraunes dickes Oel ab, welches bei Wintertemperatur nach 1 bis 2 Tagen sich in eine teigartige Masse verwandelt. Behandelt man dieselbe mit kleinen Mengen kalten Benzols, so geht der ölige Theil in Lösung, während eine gelbe, krystallinische Substanz zurückbleibt. Dieselbe wurde filtrirt und mehrmals aus heissem Benzol umkrystallisiert. Die reine Verbindung bildet glänzende, reingelbe, langgestreckte Blättchen, welche bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{15}H_{16}N_4O$ haben:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 67.16 | 67.16 pCt. |
| H | 6.11 | 5.97 » |
| N | 20.81 | 20.90 » |

Das Phenylglycerosazon schmilzt bei 131° und zersetzt sich gegen 170° unter Gasentwicklung. In heissem Wasser ist es sehr wenig, in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig sehr leicht löslich. Von Benzol wird es in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte viel schwerer aufgenommen. Es reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme.

Für die Verbindung kann man a priori folgende beiden Constitutionsformeln construiren:



Wir geben der ersteren den Vorzug aus folgenden Gründen: die Substanz besitzt die gelbe Farbe, welche den Hydrazinderivaten der α -Diketone, des Glyoxals, des Benzils, der Dioxyweinsäure eigenthümlich ist, während die γ -Diketone z. B. das Acetonylacetone farblose Hydrazinverbindungen liefern. Hydrazinderivate der β -Dialdehyde sind allerdings bisher nicht bekannt, aber man weiss, dass die β -Diketone nicht zwei Moleküle Hydrazin fixiren, sondern sich mit einem Molekül der Base zu Pyrazolen vereinigen.

Phenylerythrosazon.

Erythrit wird bei einer Temperatur von 40—50° von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.18 sehr langsam angegriffen; rasch erfolgt dagegen die Oxydation bei höherer Temperatur. Erwärmst man 5 g des Alkohols mit 10 g Salpetersäure derselben Concentration auf dem Wasserbade, so beginnt nach 5 bis 10 Minuten eine lebhafte Gasentwicklung. Die Reaction vollzieht sich ohne weitere Wärmezufuhr im Laufe von etwa 20 Minuten. Die Flüssigkeit reducirt jetzt Fehling'sche Lösung sehr stark. Nach dem Erkalten wurde sie mit wenig Harnstoff versetzt, mit Natronlauge neutralisiert und dann eine Lösung von 10 g salzsaurer Phenylhydrazin und 15 g krystallisiertem Natriumacetat zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich schon in der Kälte orangegelb und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von rothgelben Flocken. Die Menge derselben betrug nach 20 Stunden nur 0.5 g. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade schied die Mutterlauge während 1½ Stunden 3 g desselben Productes ab. Der Niederschlag wurde zunächst mit kaltem Benzol ausgelaugt und dann aus kochendem Benzol mehrmals umkrystallisiert. Die Verbindung hat bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 64.24 | 64.43 pCt. |
| H | 6.22 | 6.04 » |
| N | 18.58 | 18.79 » |

Das Phenylerythrosazon schmilzt bei 166—167° (uncorr.) zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Es löst sich in heissem Wasser sehr schwer, etwas leichter in Aether und heissem Benzol. Von Alkohol, Aceton und Eisessig wird es sehr leicht aufgenommen. Aus heissem Benzol und Chloroform krystallisiert es beim Erkalten in feinen Nadeln, welche zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Es reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme.

Aehnlich verläuft die Oxydation des Dulcits mit Salpetersäure. Unter den oben beschriebenen Bedingungen wurde aus der Oxydationsflüssigkeit ein Hydrazinderivat abgeschieden, welches die Zusammensetzung $C_{18}H_{22}N_4O_4$ hat. Wir lassen es unentschieden, ob die Verbindung mit dem Phenylgalaktosazon und Phenylglucosazon isomer oder mit einem derselben identisch ist.

Ebenso unvollständig ist die Untersuchung des Glycols, welches bei der Oxydation mit Salpetersäure auch ein Product liefert, das Fehling'sche Lösung reducirt.

Ganz andere Resultate ergab die Untersuchung des

Isodulcit.

Die krystallisierte Verbindung hat die Formel $C_6H_{14}O_6$ und wird deshalb dem Dulcit und Mannit zur Seite gestellt. Diese Ansicht ist nicht richtig; denn der Isodulcit unterscheidet sich von den beiden anderen sechswertigen Alkoholen durch sein Verhalten gegen Fehling'sche Lösung und Phenylhydrazin. Er gleicht darin den Zuckerarten oder besser gesagt den Aldehyd- bzw. Ketonalkoholen. Bei 100° verliert er bekanntlich ein Molekül Wasser und verwandelt sich in das sogenannte Isodulcitan, welches man bisher dem Mannitan verglichen hat. Wir halten diesen Vergleich für wenig zutreffend und schliessen aus den Thatsachen, dass der Isodulcit ein Aldehyd- oder Ketonalkohol von der Formel $C_6H_{12}O_5$ ist, welcher sich mit Wasser in derselben Weise verbindet, wie das Chloral, die Glyoxylsäure und Mesoxalsäure.

Die Bestätigung dieser Ansicht finden wir in der Zusammensetzung der Hydrazinverbindung.

Erhitzt man 1 Theil Isodulcit¹⁾ mit einer Lösung von 3 Theilen salzaurem Phenylhydrazin und 5 Theilen essigsaurem Natron auf dem Wasserbade, so beginnt nach 15—20 Minuten die Abscheidung von feinen gelben Nadeln. Die Operation wurde nach 45 Minuten unterbrochen. Die Ausbeute betrug 40 pCt. des angewandten Isodulcits. Beim weiteren Erhitzen scheidet die Mutterlauge im Laufe von 1—2 Stunden noch eine grosse Menge desselben Körpers ab. Aber dieses Product ist nicht mehr rein gelb gefärbt, sondern durch ein dunkles Harz verunreinigt, dessen Entfernung durch Krystallisation einige Schwierigkeiten bietet. Der erste reinere Niederschlag wurdefiltrirt, in heissem Alkohol gelöst und durch Zusatz von heissem Wasser wieder gefällt. Das reingelbe, aus feinen Nadeln bestehende Präparat hat bei 100° getrocknet die Formel $C_6H_{10}O_3(N_2H \cdot C_6H_5)_2$.

¹⁾ Das benutzte Präparat wurde uns von Hrn. Prof. Liebermann in Berlin zur Verfügung gestellt, wofür wir demselben besten Dank sagen.

| | Gefunden | Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_3$ |
|---|----------|-------------------------------|
| C | 63.15 | 63.16 pCt. |
| H | 6.59 | 6.43 * |
| N | 16.18 | 16.37 * |

Die Verbindung schmilzt beim raschen Erhitzen bei 180° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche sich langsam unter Gasentwicklung zersetzt. Sie ist in Alkohol und Aceton leicht, in heissem Wasser und Aether sehr schwer löslich. In heissem Benzol löst sie sich ziemlich schwer und krystallisiert beim Erkalten sofort in feinen gelben, meist sternförmig vereinigten Nadeln. Sie reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen und liefert beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure Phenylhydrazin.

Nach diesen Resultaten ist der Isodulcit aus der Reihe der sechswertigen Alkohole zu streichen. Er gehört in dieselbe Reihe von Aldehyd- oder Ketonalkoholen, wie die Arabinose, welche nach den neueren Untersuchungen von Kiliani¹⁾ die Formel $C_5H_{10}O_5$ besitzt. Möglicherweise ist er nichts anderes als das Methylderivat der Arabinose. Wir werden diese Vermuthung weiter prüfen.

Der Name »Isodulcit« hat damit seine Bedeutung verloren, wir halten es aber für zweckmässig, ihn so lange beizubehalten, bis die Constitution des Körpers völlig aufgeklärt ist.

Die beiden seltenen Verbindungen $C_6H_{14}O_6$ Sorbit und Perscit haben wir nicht untersucht. Da sie die Fehling'sche Lösung nicht reduciren, so werden sie sich auch mit Phenylhydrazin nicht direct verbinden. Sie scheinen in der That, wie man bisher angenommen hat, sechswertige Alkohole der Hexanreihe zu sein.

Als fünfwertige Alkohole findet man in den Lehrbüchern den Quercit und Pinit angeführt. Der erste gehört aller Wahrscheinlichkeit nach in die aromatische Gruppe. Ueber den letzteren ist bei den dürftigen Angaben kein sicheres Urtheil zu fällen.

Das Oxydationsproduct des Glycerins, welches mit der Hydrazinbase des Phenylglycerosazon liefert, ist, wie oben erwähnt, wahrscheinlich der Glycerinaldehyd $CH_2OH \cdot CHO \cdot COH$ oder das isomere Keton $CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2OH$.

Um diese Frage zu entscheiden, haben wir versucht, den Glycerinaldehyd auf anderem Wege, aus dem Akrolein, darzustellen. Das Bibromakrolein wird von verdünntem Alkali, oder besser von Barytwasser leicht angegriffen, verliert dabei sein Brom und verwandelt sich in eine leicht lösliche Substanz, welche die Fehling'sche Lösung äusserst stark reducirt und alle Eigenschaften eines Aldehydalkohols besitzt. Der Eine von uns (F.) hat sich seit längerer Zeit bemüht,

¹⁾ Diese Berichte XX, 339.

aus dem Producte ein analysirbares Präparat zu isoliren, weil es möglich schien, auf diesem Wege die Synthese eines Zuckers zu realisiren.

Aber erst die Anwendung des Phenylhydrazins hat uns sichere Resultate geliefert. Aus dem Zersetzungspoducte des Bibromakroleins erhielten wir ein Osazon der Hexanreihe $C_{18}H_{22}N_4O_4$.

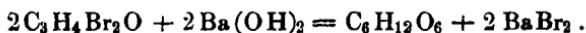
60 g reines, krystallisiertes Barythydrazin wurden in 1 L warmem Wasser gelöst, dann auf 0° abgekühlt, wobei ein grosser Theil des Baryts wieder auskrystallirte, und nun zu der heftig bewegten und dauernd durch Eiswasser gekühlten¹⁾ Flüssigkeit 40 g frisch destillirtes Bibromakrolein zugetropft. Die Operation dauerte eine Stunde. Das Bibromakrolein löste sich dabei zum grössten Theile auf. Ein kleiner Theil blieb als harzige farblose Masse zurück, welche wahrscheinlich durch Polymerisation des Aldehyds entsteht. Aus der Lösung wurde der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt. Das Filtrat reducire die Fehling'sche Lösung sehr stark, bräunte sich beim Kochen mit Alkalien und entwickelte dabei ebenso, wie die Zuckerarten, den eigenthümlichen Caramelgeruch. Nach 12 Stunden wurde die klare Flüssigkeit mit einer Lösung von 70 g salzaurem Phenylhydrazin und 100 g krystallisiertem Natriumacetat versetzt. Sie trübt sich nach einiger Zeit und scheidet allmählich ein dunkles Oel in verhältnissmässig geringer Menge ab. Nach 24 Stunden wurde die Lösung abermals filtrirt und nun auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei färbt sich die bisher gelbrothe Flüssigkeit dunkel. Als dieselbe nach zweistündigem Erhitzen abgekühlt wurde, schied sich ein braunschwarzer, grösstenteils krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wurde filtrirt und mit Aether ausgelaugt, wobei die dunkeln, harzigen Producte in Lösung gingen und ein gelbrother Rückstand blieb. Dieser wurde mehrmals mit kleinen Mengen absoluten Alkohols ausgekocht und dann aus 60 procentigem siedendem Alkohol umkrystallisiert. Für die Analyse wurde dieses Präparat bei 100° getrocknet:

| | Gefunden | Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_4$ |
|---|----------|-------------------------------|
| C | 60.72 | 60.36 pCt. |
| H | 6.51 | 6.15 » |
| N | 15.65 | 15.64 » |

Die Verbindung zeigt die grösste Aehnlichkeit mit dem Phenylglucosazon, sie schmilzt genau bei derselben Temperatur und ist äusserlich kaum von demselben zu unterscheiden. Trotzdem zögern wir bei der Wichtigkeit der Frage, die Identität beider Producte zu behaupten und überlassen die Entscheidung späteren Versuchen.

¹⁾ Wir bedienten uns dabei eines Apparates, welcher von dem Einen von uns (T.) für ähnliche Zwecke eigens construirt wurde und später beschrieben werden soll.

So viel aber scheint uns kaum zweifelhaft, dass das beschriebene Osazon einer Zuckerart $C_6H_{12}O_6$ angehört, welche aus dem Bibrom-akrolein unter dem Einfluss des Baryts in folgender Weise entstehen kann:



Wir werden selbstverständlich diese Versuche in grösserem Maassstabe wiederholen und den Process später eingehender besprechen.

231. Christian Göttig: Ueber zwei neue Hydrate des Aetzkalis aus alkoholischer Lösung.

(Eingegangen am 1. April.)

Bisher war ein Hydrat des Kaliumhydroxyds von der Zusammensetzung $KHO + 2H_2O$ bekannt, welches aus heisser, concentrirter wässriger Kalilösung in rhombischen Octaedern gewonnen wurde¹⁾.

Durch nachstehend beschriebene Versuche habe ich aus alkoholischer Lösung zwei neue Hydrate des Kaliumhydroxyds erhalten, die in Berührung mit Wasser ein ähnliches Verhalten zeigen, wie ich es kürzlich²⁾ bei der Verbindung $NaHO + 2H_2O$ beobachtete:

1. Aus einer sehr concentrirten Lösung von Aetzkali in hochprozentigem Alkohol scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur grosse säulenförmige Krystalle von der Zusammensetzung $2KHO + 9H_2O$ aus.

2. Lässt man eine mässig concentrirte Lösung von Aetzkali in hochprozentigem Alkohol bis etwa zur Hälfte unter einer Temperatursteigerung der Lösung auf über 110° versieden, so erstarrt dieselbe bei der Abkühlung zu einem dünnen Brei von sehr langen, feinen, filzigen Krystallnadeln, deren constante Zusammensetzung der Formel $2KHO + 5H_2O$ entspricht.

Zur Darstellung der ad 1 erwähnten Krystalsäulen wurde gepulvertes Kalihydrat mit 96.8 prozentigem Alkohol innig verrieben und der Brei filtrirt, so dass die alkoholische Lauge ein specifisches Gewicht von 1.050—1.058 zeigte. Schon während des Filtrirens schieden sich grosse, säulenförmige Gebilde im Filtrat aus, und nach geringer Abkühlung durch kaltes Wasser erstarrte die filtrirte Lösung zu einem Krystallbrei. Bei der Analyse der zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle führen die übereinstimmenden Resultate der in grösserer

¹⁾ Jahresbericht d. Chem. 1867, S. 186; Pogg. Ann. XXXIX, S. 192.

²⁾ Diese Berichte XX, 544.