

Das Phenylnaphtophenanthrazoniumnitrat bildet wie schon erwähnt schöne dichroische Krystalle, welche in Wasser kaum löslich, in Alkohol aber leichter mit gelbrother Farbe löslich sind. Eine mit siedendem Wasser versetzte alkoholische Lösung färbt Wolle und Seide lachsroth, der Körper verhält sich wie ein echter Farbstoff. Concentrirte Schwefelsäure löst das Nitrat missfarbig unter gleichzeitiger Nitrirung.

Die andern Salze der neuen Base sind viel leichter löslich als das Nitrat und daher nicht so leicht abzuscheiden. Sie gleichen dem Nitrat in ihrem Aussehen, lösen sich aber in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig blauer Farbe, welche beim Verdünnen durch violett in rothgelb übergeht.

Das Platindoppelchlorid ist ein rother, mit blauer Farbe durchscheinender Niederschlag.

Von den Azinen unterscheiden sich, wie zu erwarten war, die Azoniumbasen durch die Beständigkeit ihrer Salze. Denn während die Azinsalze schon durch Wasser gespalten werden, gelingt im vorliegenden Falle die Abscheidung der freien Base erst beim Kochen mit überschüssigem Alkali. Die Base ist mit gelber Farbe in Aether löslich, aber ich habe sie noch nicht krystallisirt erhalten.

Ich beabsichtige die beschriebene Reaction weiter zu verfolgen und möchte mir durch vorstehende Notiz das ungestörte Weiterarbeiten auf diesem Gebiete sichern.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin,  
den 31. März 1887.

## 250. W. Will: Ueber den Zucker aus Hesperidin und Naringin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Februar vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit <sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass das Naringin aus den Blüthen der Pampelmuse und das Hesperidin aus den getrockneten, unreifen Pomeranzen chemisch nahe verwandte Substanzen sind; besonders die bei dem Erwärmen beider Glukoside mit verdünnter Schwefelsäure entstehenden, in Wasser unlöslichen Spaltungsproducte sich als ganz analog zusammengesetzt erwiesen. Es sind Phloroglucinäther einerseits der Paraoxyzimmtsäure, andererseits der Oxyparamethoxyzimmtsäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 294.

Die in Wasser löslichen, zuckerartigen Spaltungsproducte schienen verschieden. Alle Angaben über den Zucker aus Hesperidin sprachen für dessen Identität mit Traubenzucker, während ich den aus Naringin krystallisirt erhaltenen Zucker als identisch mit Isodulcit erkannt hatte. Aus dem aus Hesperidin dargestellten Zuckersyrup war indess nie ein garantirt reiner Körper dargestellt worden, den man der Analyse hätte unterwerfen können; es war, trotzdem man sich vielfach bemüht hatte, nicht gelungen, einen krystallisirten Körper zu erhalten.

Auf die Anwesenheit von Traubenzucker hatte man geschlossen aus dem Reductions- und Gährungsvermögen des süßen Syrups. Aber analog verhält sich auch, wie ich jetzt constatirt habe, der rohe Syrup aus Naringin. Da auch die Isolirung des krystallisirten Isodulcits aus diesem Syrup anfangs grosse Schwierigkeiten bot, so schien mir die Identität der wasserlöslichen Spaltungsproducte beider Glukoside doch nicht ausgeschlossen und namentlich eine Wiederaufnahme der Untersuchung des Hesperidinzuckers wünschenswerth.

Es wurde eine grössere Menge Hesperidin, welche ich der Güte des Hrn. Dr. Otto Jung verdanke, mit verdünnter Schwefelsäure in der früher beschriebenen Weise zersetzt, nach Abscheidung des Hesperetins und der Schwefelsäure die Zuckerlösung zum Syrup eingedampft und die alkoholische Lösung desselben fractionirt mit Aether gefällt. Anfangs erhält man syrupartige Fällungen, welche wieder in Alkohol gelöst und zur Krystallisation ruhig hingestellt wurden, daneben wurden einmal in geringer Menge nadelförmig ausgebildete, noch nicht näher untersuchte Krystalle erhalten; bei späteren Fractionen setzten sich an der Wand der Gefässe schöne, derbe, glasglänzende, wohl ausgebildete Krystalle ab, welche die charakteristischen Formen des Isodulcits zeigten und durch nähere Untersuchung in der That als solcher identificirt wurden.

Der Schmelzpunkt liegt bei  $94^{\circ}$ , wenn die Substanz vorsichtig im Capillarrohr erhitzt wird.

Die Analyse ergab für die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz:

Berechnet für $C_6H_{14}O_6$		Gefunden
C	39.56	39.56 pCt.
H	7.69	7.80 »

Beim Trocknen bei  $110^{\circ}$  giebt der Körper 1 Molekül Wasser ab, indem er in eine amorphe, syrupartige Substanz übergeht.

Ber. für $C_6H_{12}O_5 + H_2O$		Gefunden	
		I.	II.
$H_2O$	9.89	9.86	10.04 pCt.

Dieselbe ist leicht in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Mit Hefe versetzt, gährt die wässrige Lösung nicht; sie dreht die Polarisationssebene nach rechts.

3.7346 g zu 23 ccm Wasser gelöst, drehten im Soleil-Scheibler +7°; daraus berechnet sich:

$$\alpha_D = +8.1.$$

2.355 g zu 25 ccm Wasser gelöst, drehten in demselben Apparat +4.5°; daraus berechnet sich:

$$\alpha_D = +8.2.$$

Das Drehungsvermögen des Isodulcits aus Xanthorhamnin war gefunden:

$$\alpha_D = +8.07.$$

Darnach ist an der Identität dieses aus dem Hesperidinzucker isolirten Körpers mit Isodulcit nicht zu zweifeln.

Der Isodulcit ist aber nicht das einzige wasserlösliche Spaltungsproduct des Hesperidins. Während derselbe, wie die früheren Versuche dargethan und die neueren bestätigt haben, mit Hefe nicht gährt, enthalten die Mutterlaugen und die syrupösen ersten Ausscheidungen bedeutende Mengen vergährbarer Substanz. Handelt es sich um die Gewinnung des in diesen Gemengen noch enthaltenen Isodulcits, so kann man dieselbe sehr erleichtern, wenn man alles vergärbare mit Hefe zersetzt, das Filtrat eindunstet und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Den zersetzbaren Zucker habe ich bis jetzt nicht rein abscheiden können.

Zur Unterscheidung der Zuckerarten hat man in den Phenylhydrazinverbindungen, wie E. Fischer gezeigt hat, ein vortreffliches Hilfsmittel. Vor Anwendung desselben zur Identificirung des gährungsfähigen Zuckers aus einem Gemenge desselben mit Isodulcit musste aber zuerst das bis jetzt noch nicht untersuchte Verhalten des Isodulcits bei Einwirkung von Phenylhydrazin geprüft werden. Gegen alle Erwartung hat sich nun gezeigt, dass sich dieser Körper gegenüber der genannten Base nicht wie die gleich zusammengesetzten Alkohole, Mannit und Dulcit, d. h. indifferent, verhält, sondern dass er wie in seinem Verhalten gegen alkalische Kupferlösung und seinem optischen Verhalten sich analog dem Traubenzucker erweist. Isodulcit giebt in der von Fischer vorgeschriebenen Weise, mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron behandelt, eine dem Phenylglukosazon im Aussehen wie im chemischen Verhalten sehr ähnliche Verbindung. Dieselbe scheidet sich, wenn man die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt, nach kurzer Zeit in schönen gelben Nadeln krystallisirt aus und scheint bei Anwendung reiner Materialien sofort rein zu sein. Sie schmilzt glatt bei 180°, ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser, löslich in warmem Alkohol und Eisessig und unterscheidet sich von dem Phenylglukosazon, ausser durch den Schmelzpunkt, besonders durch eine viel grössere Löslichkeit in Aceton.

Die Analyse ergab für Stickstoff und Kohlenstoff Zahlen, welche etwas höher sind, als die für Phenylglukosazon berechneten.

Behandelt man an Stelle des reinen Isodulcits den aus Hesperidin erhaltenen Syrup mit Phenylhydrazinchlorhydrat und essigsauerm Natron, so erhält man ebenfalls eine Ausscheidung von gelben Nadeln. Dieselben erweisen sich jedoch bei näherer Untersuchung als ein Gemenge der Isodulcitverbindung mit Phenylglukosazon.

Die beiden Körper lassen sich leicht trennen, da sie in Aceton so verschieden löslich sind. Kocht man das Reactionsproduct mit Aceton aus und filtrirt warm, so hinterbleibt auf dem Filter reines Phenylglukosazon vom Schmelzpunkt  $204^{\circ}$ .

Analyse:

Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_4$	Gefunden
60.33	60.01 pCt.
6.14	6.41 »
15.65	15.75 »

Aus dem Filtrat lässt sich durch fractionirte Fällung die Phenylhydrazinverbindung des Isodulcits isoliren.

Hiernach enthält also das neben Hesperetin bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Hesperidin entstehende wasserlösliche Product neben Isodulcit auch Traubenzucker.

In gleicher Weise ist dann der rohe Naringinzucker geprüft worden. Auch aus ihm lässt sich neben der Phenylhydrazinverbindung des Isodulcits diejenige des Traubenzuckers abscheiden. Darnach sind also der Hesperidin- und Naringinzucker, wie man dieselben durch Abspaltung mit Schwefelsäure erhält, nicht, wie es nach der früheren Untersuchung den Anschein hatte, verschieden, sondern, wie es auch mit dem gleichartigen Verhalten beider Glukoside besser im Einklang steht, identisch, sie repräsentiren aber, nicht gemäss der früheren Untersuchung, eine einheitliche Substanz, sondern bestehen mindestens aus zwei zuckerartigen Körpern: dem Isodulcit und dem Traubenzucker.

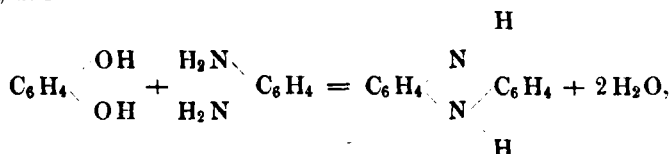
Eine Erklärung dieser Thatsache vermag ich vorläufig nicht zu geben. Wie beide Körper in den Glukosiden ursprünglich vorhanden sind oder wie sie etwa unter dem Einfluss der verdünnten Schwefelsäure daraus entstehen, müssen weitere Versuche zeigen. Meist hat man sich mit dem Nachweis des Reductionsvermögens gegenüber alkalischer Kupferlösung, des Gährungsvermögens und vielleicht dem qualitativen Nachweis des Drehungsvermögens eines Syrups begnügt, um den gesammten, aus einem Glukosid erhaltenen Zucker als Traubenzucker anzusprechen oder wenn man einen krystallisirenden Körper erhielt, die meist beträchtlichen Mutterlaugen resp. unkrystallisirbaren Syrupe nicht näher geprüft. Vielleicht wird man bei einer Revision solcher Untersuchungen öfters Aehnliches, wie bei der Spaltung des Hesperidins oder Naringins finden, und hoffe ich in dieser Beziehung bald einiges Material liefern zu können.

Die Thatsache, dass ein Körper, wie der Isodulcit, welchen man bis jetzt noch als einen Alkohol betrachten muss, ebenso wie Aldehyde und Ketone mit Phenylhydrazin in Verbindung tritt, fordert zu einer näheren Untersuchung dieses Körpers auf. Die Substanz ist als Spaltungsproduct des leicht in grosser Menge zu beschaffenden Hesperidins viel zugänglicher geworden, und ich beabsichtige, mit Herrn C. Peters, welcher mich auch bei dieser Untersuchung eifrigst unterstützt hat, diesen Körper, namentlich auch seine Oxydationsproducte näher zu studiren.

**251. V. Merz und C. Ris: Ueber die Einwirkung von Aethylendiamin auf das Brenzcatechin.**

(Eingegangen am 12. April.)

Wie vor einiger Zeit in diesen Berichten, XIX, 725 und 2206, mitgetheilt wurde, wirken das *o*-Toluylen- und *o*-Phenylendiamin auf Brenzcatechin beim Erhitzen ein unter Bildung von Wasser und von den Dihydroderivaten des sogenannten Methylphenazins und Phenazins, z. B.:



aus welchen Hydroverbindungen sich letztere Körper selbst unschwer darstellen lassen.

Zweifellos war von Interesse das Verhalten des Brenzcatechins auch zu Alkylendiaminen, so namentlich zum Aethylendiamin kennen zu lernen.

Wir erhitzen zuerst 3 g Brenzcatechin mit 3.2 g, bzw. der nahezu doppelt molecularen Menge wasserfreien Aethylendiamins, 30 Stunden auf 160—170°. Der aus farblosen Krystallblättchen und gelblicher Flüssigkeit bestehende Röhreninhalt wurde der Destillation unterworfen, wobei er zu nahezu  $\frac{4}{5}$  von 115—250°, also zwischen den Siedepunkten des Aethylendiamins und Brenzcatechins überging. Bei 250° blieben circa 1.2 g einer dunklen Substanz zurück, welche sich bei weiterer Temperaturerhöhung zu zersetzen anfang, und deren Untersuchung kein verwerthbares Resultat brachte. Aus dem mit Salzsäure