

Bueb, Dr., Bruchsal (durch F. Tiemann und J. Biedermann);

Richards, Edgar, Office of Internal Revenue, Washington, DC. (durch H. W. Wiley und C. A. Crampton).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

420. Marsh, Othniel, Charles. *Dinocerata, a monograph of an extinct order of gigantic mammals.* (Monographs of the United States Geological Survey, Vol. X.) Washington 1886.
567. Dittmar, W. *Exercises of quantitative chemical analysis: With a short treatise on gas analysis.* Glasgow 1887.
568. *Food and food adulterations, by direction of the commissioner of agriculture* (U. S. Department of Agriculture. Division of chemistry. Bulletin No. 13). I. Part: dairy products. II. Part: Spices and condiments, by Clifford Richardson. Washington 1887.
569. *Mineral resources of the United States. Calendar year 1885.* Washington 1886.

Noch bemerkt der Vorsitzende, dass die Gesellschaft seit Jahren das Vergnügen entbehrt habe, eine Dame in ihren Versammlungen zu sehen; umsomehr freue es ihn, das auswärtige Mitglied Frl. Helen Abbott aus Philadelphia in der heutigen Sitzung begrüßen zu können.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 537. Emil Fischer und Julius Tafel: Synthetische Versuche in der Zuckergruppe.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 12. August.)

Wie wir vor einiger Zeit<sup>1)</sup> mitgetheilt haben, wird das Akroleïn-bromid von kaltem Barytwasser leicht gelöst und in bromfreie Producte verwandelt, welche durch ihr Verhalten an die Zuckerarten erinnern. Zur Isolirung dieser Körper benutzten wir das Phenylhydrazin und es gelang uns, eine Hydrazinverbindung zu isoliren, welche die Formel  $C_{18}H_{22}N_4O_4$  hat und mit dem Phenylglucosazon, dem Derivat der Dextrose und Lävulose die grösste Aehnlichkeit zeigt. Die nähere

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1093.

Untersuchung der Verbindung hat ergeben, dass dieselbe unzweifelhaft das Osazon einer Zuckerart  $C_6H_{13}O_6$  ist. Sie unterscheidet sich aber vom Phenylglucosazon durch die optische Inaktivität.

Dieselbe Indifferenz gegen das polarisirte Licht ist ihren Umwandlungsproducten eigen, und da es bisher nicht gelungen ist, irgend einen dieser Körper in eine natürliche, optisch active Zuckerart zu verwandeln, so scheint es uns für die spätere Beschreibung zweckmässig, denselben einen besonderen Namen zu geben. Wir nennen desshalb den Zucker Akrose, wodurch seine Abstammung vom Akrolein angedeutet werden soll, und die Hydrazinverbindung Phenylakrosazon.

Neben diesem ersten synthetischen Osazon vom Schmelzpunkte  $205^0$  haben wir eine zweite, isomere Verbindung aus dem Akroleinbromid gewonnen. Dieselbe schmilzt bei  $148^0$ , ist in Alkohol viel leichter löslich und ist zweifellos das Derivat eines zweiten synthetischen Zuckers, den wir als  $\beta$ -Akrose von der ersterwähnten  $\alpha$ -Verbindung unterscheiden wollen.

Mit der Isolirung der Osazone ist wohl die künstliche Entstehung der Zuckerarten aus dem Akroleinbromid bewiesen, aber die beabsichtigte Synthese des Zuckers wäre doch nur zur Hälfte ausgeführt, wenn es nicht gelänge, aus dem Osazon den Zucker zu regeneriren.

Wir haben diesen zweiten und schwierigeren Theil der Aufgabe mit einigem Erfolge unternommen und dabei unsere Versuche zunächst mit dem leicht zugänglichen Phenylglucosazon begonnen. Wie schon von dem Einen von uns früher<sup>1)</sup> mitgetheilt wurde, entsteht aus dem Phenylglucosazon durch gemässigte Reduction eine Base  $C_6H_{13}NO_5$ , das Isoglucosamin. Die letztere verliert bei der Behandlung mit salpetriger Säure ihren Stickstoff und verwandelt sich glatt in Lävulose.

Dieses Resultat bedeutet nicht allein die Rückverwandlung des Osazons in Zucker, sondern ist zugleich ein leicht verständlicher Uebergang von der Dextrose zur Lävulose.

Wendet man die gleichen Reactionen auf das  $\alpha$ -Phenylakrosazon an, so entsteht zuerst eine Base, welche isomer mit dem Isoglucosamin ist und welche wir  $\alpha$ -Akrosamin nennen; die letztere verwandelt sich bei der Behandlung mit salpetriger Säure in einen stickstofffreien syrupösen Körper, der alle Eigenschaften der Zuckerarten besitzt, der sich aber von den natürlichen Zuckern ebenfalls durch optische Inaktivität unterscheidet.

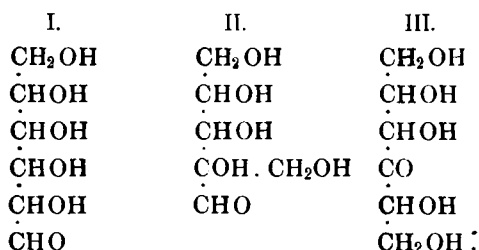
Die Entstehung eines Zuckers, oder, wie man wohl besser sich ausdrücken wird, eines Aldehyd- resp. Ketonalkohols von der Formel  $C_6H_{13}O_6$  aus dem Akrolein ist nicht schwer zu deuten. Die Wirkung des Baryts auf das Bromid wird zunächst den Austausch des Broms

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

gegen Hydroxyl zur Folge haben. Das erste Product der Reaction wäre Glycerinaldehyd  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHO}$ .

Denselben zu isoliren, ist allerdings bisher nicht gelungen; wie es scheint, verwandelt er sich sofort unter dem Einfluss des Baryts in den polymeren Zucker.

Diese Vereinigung von zwei Molekülen Glycerinaldehyd ist nach Allem, was wir über derartige Reactionen wissen, der Aldolbildung zu vergleichen und kann in dreierlei Weise stattfinden. Jenachdem die Aldehydgruppe des einen Moleküls in eine der beiden Alkoholgruppen oder in die Aldehydgruppe des zweiten Moleküls eingreift, entstehen folgende Formen:



Welche von diesen Formeln der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Akrose zukommen, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. Aber die überraschende Aehnlichkeit des  $\alpha$ -Phenylakrosazons mit dem Phenylglucosazon drängt doch zur Vermuthung, dass die  $\alpha$ -Akrose die in Formel I ausgedrückte Konstitution besitzt. Es ist das die bekannte Formel des Traubenzuckers und nach dieser Auffassung würden Akrose und Dextrose in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie die Mesoweinsäure zur aktiven Weinsäure.

Wir würden solche Betrachtungen aufgespart haben, bis das Experiment die Entscheidung gebracht hätte; aber diese Versuche gehören zu den mühsamsten Arbeiten der organischen Chemie und es wird voraussichtlich noch eine längere Zeit währen, bis sie zum Abschluss gelangen. Aus demselben Grunde bitten wir, das Lückenhafte der nachfolgenden thatsächlichen Angaben zu entschuldigen.

#### Optisches Verhalten der Osazone.

Während alle bisher künstlich dargestellten Osazone sich optisch inaktiv verhalten, sind die Osazone der natürlichen Zuckerarten zirkularpolarisirend. Das Gleiche gilt von den einfachen Hydrazinderivaten derselben.

Untersucht wurden von den ersteren das Phenylglucosazon in zwei Präparaten, wovon das eine aus Dextrose, das andere aus Lävulose dargestellt war, ferner Phenylsorbinazon und Phenyllaktosazon. Dieselben drehen sämmtlich links.

Für den Versuch diente eine Lösung der Osazone in der 200fachen Menge Eisessig. Dieselbe ist zwar stark gelb gefärbt, gestattet aber noch bei einer Schicht von 20 cm mit ziemlicher Sicherheit die Ablesung von einigen Minuten. Bei den Osazonen der Galaktose und Maltose war die Lösung in Eisessig so dunkel gefärbt, dass unser Apparat keine sichere Bestimmung mehr erlaubte. Interessanter in optischer Beziehung sind die einfachen Hydrazinderivate der Zuckerarten. Sie drehen in der Regel ebenfalls im umgekehrten Sinne, wie der Zucker. Untersucht wurden die Verbindungen der Dextrose, der Galaktose, des Milchzuckers und des Isodulcits. Die drei ersteren drehen nach links, das letztere nach rechts. Diese leichte Umkehrung der Drehung scheint uns beachtenswerth, weil sie den Beobachtungen über das Verhalten einzelner Salze der linksdrehenden Aepfelsäure und rechtsdrehenden Paramilchsäure an die Seite gestellt werden kann.

Durch Abspaltung des Phenylhydrazins mit Salzsäure wird nämlich der ursprüngliche Zucker mit der gleichen Drehungsrichtung wiederhergestellt.

Bei dem Dextrophenylhydrazin ist der Versuch schwierig auszuführen, weil leicht durch secundäre Vorgänge eine Bräunung der Reaktionsmasse erfolgt. Sehr glatt vorläuft dagegen die Spaltung beim Galactosephenylhydrazin. Uebergiesst man dasselbe mit der fünffachen Menge rauchender Salzsäure und kühlt die Lösung durch Eiswasser, so scheidet sich sehr bald ein dicker Niederschlag von salzsaurem Phenylhydrazin aus. Nach 1 bis 2 Stunden ist die Reaction zu Ende und das Gemisch nur wenig gelb gefärbt. Mit Wasser verdünnt, zeigt die Lösung jetzt starke Rechtsdrehung und enthält offenbar regenerirte Galaktose.

Die betreffenden Zahlen behalten wir einer späteren Mittheilung vor.

Das optische Verhalten der Hydrazinverbindungen steht im Einklang mit der kürzlich von Griess<sup>1)</sup> mitgetheilten Beobachtung, dass die Verbindung des Traubenzuckers mit dem Phenylendiamin ebenfalls links drehe.

#### Verwandlung des Isoglucosamins in Lävulose.

Das Glucosamin wird nach den Beobachtungen von Ledderhose<sup>2)</sup>, welche Tiemann<sup>3)</sup> später bestätigte, von salpetriger Säure leicht angegriffen. Es verliert seinen gesammten Stickstoff in Gasform und verwandelt sich in ein nicht krystallisirendes rechtsdrehendes Product, welches mit Hefe nicht gährt, mithin vom Traubenzucker verschieden ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2207.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für physiologische Chemie IV, 154.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 245.

Unter ähnlichen Bedingungen wird das gleich zusammengesetzte Isoglucosamin glatt in Lävulose verwandelt. Wir verwandten für den Versuch das früher beschriebene saure Oxalat; dasselbe wurde in der zehnfachen Menge eiskaltem Wasser gelöst und die für ein Molekül berechnete Menge von reinem Natriumnitrit zugegeben. Nach einigen Sekunden begann die Entwicklung von Stickstoff und dauerte gleichmässig mehrere Stunden, während die Flüssigkeit auf 0° gehalten war. Nach drei Stunden liessen wir die Temperatur der Lösung auf 20° steigen. Bei Anwendung von 5 g Oxalat war die Zersetzung nach 5 Stunden beendet und das Volumen des über Wasser aufgefangenen Stickstoffs erreichte ungefähr die theoretisch berechnete Menge. Zur Isolirung der Lävulose wurde die Lösung mit Natronlauge genau neutralisirt, im Vakuum verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Verdampfen der Lösung blieb die Lävulose als gelbgefärbter Syrup zurück.

Das Product war frei von Asche und Stickstoff und gab folgende Reactionen:

1. Starke Linksdrehung. Die Stärke der Rotation wurde quantitativ bestimmt und mit dem Reductionsvermögen verglichen. Daraus berechnete sich das spezifische Drehungsvermögen der Lävulose bei 25° zu 80.

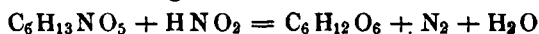
2. Mit Bierhefe schon nach 10 Minuten starke Gährung;

3. Beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat schon nach 5 Minuten einen starken Niederschlag von Phenylglucosazon.

4. Mit Blausäure das von Kiliani<sup>1)</sup> beschriebene Lävulosecyanhydrin. Die Probe wurde uns von Hrn. Kiliani privatim angerathen und wir können sie in der That auch für den Nachweis kleiner Mengen von Lävulose empfehlen. Wir haben für den Versuch nur 1 g angewandt und dabei ein ganz unzweideutiges Resultat erhalten:

Die mit 5 Tropfen Wasser versetzte Lävulose wurde mit 1 ccm nahezu wasserfreier Blausäure übergossen und drei Tage unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Als jetzt der homogene Syrup mit einigen ccm. Alkohol vermischt wurde, erstarrte im Laufe von 12 Stunden die ganze Masse zu einem Brei von feinen Krystallen. Mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet schmelzen dieselben gegen 117° unter Zersetzung (Kiliani giebt 110 bis 115° an).

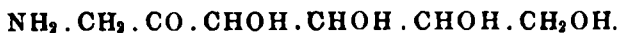
Die Zersetzung des Isoglucosamins mit salpetriger Säure erfolgt mithin nach der Gleichung



und giebt zugleich Aufschluss über die Constitution desselben. Wir

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 221.

betrachten dasselbe als Lävulose, in welcher ein Hydroxyl durch Amid vertreten ist und da es aus Phenylglucosazon entsteht und in letzteres unter Ammoniakabspaltung wieder übergeht, so ist auch die Stellung des Amids bestimmt. Die Base hat demnach die Formel



Man könnte nun geneigt sein, dem isomeren Glucosamin von Ledderhose die analoge Formel



zu geben, zumal die Base nach Tiemann durch Phenylhydrazin in Phenylglucosazon umgewandelt wird. So lange indessen die Ueberführung des Glucosamins in Traubenzucker nicht gelungen ist, entbehrt die Formel der thatsächlichen Begründung.

### Phenylakrosazone.

Die Zersetzung des Akroleinbromids wurde in der früher beschriebenen<sup>1)</sup> Weise ausgeführt, aber für die Isolirung des Osazons war bei grösseren Mengen eine Abänderung der ersten Vorschrift nöthig. Da die Ausbeute von scheinbar nebensächlichen Bedingungen abhängig ist, so geben wir eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens.

75 g reines, krystallisirtes Barythydrat werden in  $\frac{3}{4}$  Liter Wasser gelöst, dann in einer Schüttelflasche durch Eiswasser sorgfältig gekühlt und nun zu der heftig bewegten Flüssigkeit 50 g kurz zuvor im Vacuum destillirtes Akroleinbromid tropfenweise zugesetzt.

Die Operation dauerte  $\frac{3}{4}$  bis 1 Stunde. Das Bromid verschwindet bis auf eine kleine Menge einer farblosen, harzigen Masse. Für die weitere Verarbeitung wurden 8 solcher Portionen, welche 400 g Akroleinbromid entsprechen, vereinigt. Zunächst wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit einer concentrirten Lösung von Natriumsulfat bis zur vollständigen Ausfällung des Baryts versetzt. Wenn nach 12 Stunden der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird die Lösung filtrirt, mit Natronlauge genau neutralisirt und nun im Vacuum aus dem Wasserbade auf  $1\frac{1}{2}$  l verdampft. Versetzt man jetzt diese Flüssigkeit nach dem Erkalten mit einer Lösung von 50 g salzsaurem Phenylhydrazin und 50 g krystallisirtem Natriumacetat in 100 ccm Wasser, so fällt beim 12stündigen Stehen ein rothbraunes Harz aus. Dasselbe wird filtrirt und die Mutterlauge nach Zusatz von weiteren 150 g salzsaurem Phenylhydrazin und 150 g Natriumacetat auf d Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung und scheidet im Laufe von 4 Stunden einen starken, dunkel gefärbt halb-krystallinischen, halb harzigen Niederschlag ab. Derselbe wu

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1093.

nach dem Erkalten der Flüssigkeit koliert, mit Wasser gewaschen und auf Thontellern getrocknet. Die Menge dieses Productes betrug durchschnittlich 75 g. Dasselbe besteht aber nur zum kleineren Theil aus Osazon. Zur Isolirung des letzteren wird die Masse zunächst mit Aether öfters und längere Zeit durchgeschüttelt. Hierbei geht der grösste Theil des Harzes und zugleich das  $\beta$ -Phenylakrosazon in Lösung, während das  $\alpha$ -Akrosazon in dem immer noch dunkel gefärbten Rückstand bleibt. Der letztere wird filtrirt und dann mit kaltem Alkohol angerieben, wobei die dunkel gefärbten Beimengungen in Lösung gehen. Die Masse wird wieder filtrirt und das Auslaugen mit Alkohol 3 bis 4 Mal wiederholt, bis die Mutterlauge nur mehr schwach gelb gefärbt abläuft. Zum Schlusse wird der Rückstand mit einer kleinen Menge Alkohol ausgekocht und schliesslich noch zur Entfernung der unorganischen Salze mit heissem Wasser behandelt.

Das Präparat ist jetzt gelb gefärbt und nahezu chemisch rein. Aus 400 g Akroleinbromid erhält man durchschnittlich 18 g von diesem Producte. Darnach lässt sich ein angenäherter Rückschluss auf die Menge des Zuckers machen.

400 g Bromid würden nach der Gleichung:  $2\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2\text{O} + 2\text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{BaBr}$  167 g Zucker geben. Diese entsprechen 134 g Osazon, wenn die Bildung des letzteren ebenso von statten ginge, wie beim Traubenzucker, welcher etwa 80 pCt. seines Gewichts an Osazon liefert. Die erhaltenen 18 g Osazon würden nach dieser Rechnung 13 pCt. der Zuckermenge entsprechen, welche aus dem Akroleinbromid entstehen könnte.

Für die Analyse wurde das Osazon noch mehrmals aus absolutem und verdünntem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$
C	60.35	60.33
H	6.35	6.15
N	15.30	15.64

Wie früher erwähnt, ist das  $\alpha$ -Akrosazon dem Phenylglucosazon zum Verwechseln ähnlich. Es schmilzt bei derselben Temperatur bei 205° (uncorr.). Es ist in Wasser, Aether, Benzol nahezu unlöslich und auch in heissem Alkohol recht schwer löslich. Leichter wird es von heissem Eisessig aufgenommen, aber diese Lösung färbt sich rasch dunkelroth. Aus der heissen alkoholischen Lösung fällt das  $\alpha$ -Akrosazon durch Wasserzusatz gleichfalls in feinen, langen Nadeln. Lässt man die stark concentrirte alkoholische Flüssigkeit ruhig stehen, so scheiden sich gelbe Krystallaggregate ab, welche unter dem Mikroskope als kurze, hübsch ausgebildete Prismen erscheinen. Unter denselben Umständen krystallisirt das Phenylglucosazon in äusserst feinen, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln. Man kann bei einiger

Uebung diese Verschiedenheit der Krystallisation zur Unterscheidung der beiden Osazone benutzen. Sicherere Resultate liefert indessen das Polaristrobometer. Die Lösung von  $\alpha$ -Phenylakrosazon in der 200fachen Menge Eisessig dreht die Ebene des polarisirten Lichtes in 20 cm langer Schichte nicht, während Phenylglucosazon unter denselben Bedingungen eine Linksdrehung von nahezu  $1^\circ$  zeigt.

#### $\alpha$ -Akrosamin.

Die Base entsteht analog dem Isoglucosamin durch Reduction des Akrosazons mit Zinkstaub und Essigsäure. Die Isolirung derselben bietet jedoch grössere Schwierigkeit, weil ihr Acetat nicht krystallisirt. Wir haben schliesslich das Oxalat zu diesem Zwecke benutzt und mit vielem Verluste das Salz in annähernd reinem Zustande erhalten. Die Analysen passen am besten zu der Formel des neutralen Salzes.

	Gefunden		Ber. für $(C_8H_{13}NO_5)_2C_2H_2O_4$
C	38.36	38.65	37.50 pCt.
H	6.58	6.39	6.25 »
N	—	6.16	6.25 »

Die Base zeigt alle Reaktionen der Glucosamine; sie reducirt die Fehling'sche Lösung beim Erwärmen sehr stark, bräunt sich beim Kochen mit Alkalien und liefert dabei Ammoniak. Mit Phenylhydrazin regenerirt sie das Phenylakrosazon. Dagegen ist sie optisch inactiv.

Durch salpetrige Säure wird sie endlich unter Verlust ihres Stickstoffs in Zucker verwandelt. Wir benutzten für den Versuch das neutrale Oxalat. Dasselbe wurde in eiskaltem Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und nun noch eine kleine Menge Oxalsäure zugegeben. Sofort beginnt die Entwicklung von Stickstoff. Als dieselbe nach einigen Stunden beendet war, wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge genau neutralisirt, im Vacuum verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Beim Verdampfen hinterliess der letztere den Zucker als hellbraun gefärbten Syrup. Derselbe war frei von Stickstoff und Asche, schmeckte süsslich, reducirte die Fehling'sche Lösung sehr stark und gab mit Phenylhydrazin ebenfalls wieder reines Phenylakrosazon. Ob er gährungsfähig ist, können wir noch nicht mit Sicherheit sagen.

#### $\beta$ -Phenylakrosazon.

Dasselbe geht bei der Reinigung der  $\alpha$ -Verbindung, wie schon erwähnt, in die ätherische Lösung, trotzdem es im reinen Zustande in Aether fast unlöslich ist. Wird der Aether verdampft, so bleibt eine harzige Masse, welche in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt nach einigen Tagen theilweise fest wird. Das filtrirte und auf Thon flüchtig



getrocknete Product wurde mit wenig kaltem Benzol zu wiederholten Malen ausgelaugt. Dabei bleibt ein gelber krystallinischer Rückstand. Derselbe besteht grösstentheils aus dem  $\beta$ -Akrosazon, enthält aber auch noch geringe Mengen der  $\alpha$ -Verbindung. Die letztere bleibt zurück, wenn man das Gemisch mit etwa der doppelten Menge Aceton auskocht. Fügt man zu dem Filtrate Aether und Lignoïn bis zur beginnenden Trübung, so scheidet sich das  $\beta$ -Phenylakrosazon sehr bald in feinen gelben Nadelchen ab. Dieselben wurden für die Analyse nochmals in der gleichen Weise und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_4$
	I. <sup>1)</sup>	II.	
C	59.83	60.05	60.33 pCt.
H	6.33	6.24	6.15 »
N	15.27	15.40	15.64 »

Die Verbindung schmilzt bei  $148^{\circ}$  ohne Zersetzung. Sie ist in Aceton und heissem Alkohol viel leichter löslich als die  $\alpha$ -Verbindung. Dagegen wird sie im krystallisirten Zustande von Aether kaum gelöst. Im Uebrigen zeigt sie alle Reactionen der Osazone. Die Ausbeute ist gering, wir erhielten etwa 1 pCt. des angewandten Akroleinbromids. In Wirklichkeit wird die Menge des Osazons beträchtlich grösser sein, da seine Trennung von den harzigen Producten der Reaction besondere Schwierigkeiten bietet.

Der niedrige Schmelzpunkt, sowie die grössere Löslichkeit des Osazons erinnern an das Phenylsorbinazon und deuten darauf hin, dass es einem Zucker mit anormaler Kohlenstoffkette angehört.

Im Vorhergehenden sind die einfachen Hydrazinderivate des Isodulcits und des Milchsuckers erwähnt, welche wir hier anhangsweise beschreiben wollen. Dieselben entstehen unter den gleichen Bedingungen, wie das Dextrosephenylhydrazin.

#### Isodulcitphenylhydrazin.

Dass der Isodulcit kein sechswerthiger Alkohol, sondern eine Zuckerart der Formel  $C_6H_{12}O_5$ ,  $H_2O$  sei, haben wir früher durch die Analyse seines Osazons gezeigt. Zu demselben Resultate führt die Untersuchung seines einfachen Hydrazinderivates.

Löst man Isodulcit in der gleichen Menge Wasser und fügt in der Kälte das gleiche Gewicht Phenylhydrazin zu, so entsteht eine klare Mischung, welche nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt. Das Product wird in warmem Alkohol gelöst; auf Zusatz von Aether

<sup>1)</sup> Die Substanz I enthielt etwas Asche.

scheidet sich die Hydrazinverbindung in farblosen, feinen Blättchen ab, welche im Vakuum getrocknet die Zusammensetzung  $C_{12}H_{18}N_2O_4$  haben.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_4$
C	56.50	56.86	56.69 pCt.
H	7.39	7.33	7.09 „
N	10.92	—	11.02 „

Die Verbindung entsteht mithin aus dem Isodulcit nach der Gleichung:



Sie schmilzt bei  $159^\circ$  ohne Gasentwicklung.

In Wasser und Alkohol ist sie leicht, in Aether gar nicht löslich. Ihre wässrige Lösung dreht nach rechts.

### Laktosephenylhydrazin.

Löst man 1 Theil Milchzucker in 1 Theil heissem Wasser und fügt nach dem Erkalten  $\frac{1}{2}$  Theil Phenylhydrazin zu, so entsteht eine klare, schwach gelbe Mischung, welche auch nach längerer Zeit nicht erstarrt. Dieselbe wurde nach 2 Tagen im doppelten Volumen absolutem Alkohol gelöst und die Flüssigkeit mit viel Aether versetzt. Dadurch fällt die Hydrazinverbindung als zäher, gelber Syrup aus. Wird derselbe nach der Entfernung der Mutterlauge mehreremale in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, so verwandelt er sich in eine feste, fast farblose Masse. Dieselbe wird möglichst rasch filtrirt, mit Aether gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Sie verliert dann die hygroskopischen Eigenschaften, welche dem feuchten Produkte in hohem Grade eigenthümlich sind. Die Verbindung hat zweifellos die Zusammensetzung  $C_{18}H_{28}O_{10}N_2$ ; aber wegen der Schwierigkeit, dieselbe vollständig zu trocknen, haben die Analysen 1—1.5 pCt. Kohlenstoff zu wenig ergeben.

Sie ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich und dreht nach links. Durch starke Salzsäure wird sie schon in der Kälte unter Abspaltung von salzsaurem Phenylhydrazin zersetzt.

Bei Ausführung der vorliegenden Versuche sind wir von Hrn. Dr. Rahnenführer aufs Eifrigste unterstützt worden, wofür wir demselben besten Dank sagen.