

481 E. Davidis: Ueber Aldazine, Ketazine und Benzosazone von Aldosen und Ketosen.

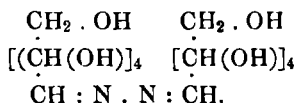
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität zu Kiel.]

(Eingegangen am 13. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Auf Veranlassung von Hrn. Professor Curtius habe ich vor mehr als zwei Jahren die Einwirkung von Hydrazinhydrat und Säurehydraziden auf Zuckerarten zu untersuchen begonnen¹⁾. Da diese Untersuchungen sehr bald Unterbrechung erleiden mussten, konnte ich dieselben erst im Januar dieses Jahres wieder aufnehmen. Inzwischen sind von R. Radenhausen²⁾, ehemaligem Privat-Assistenten des Hrn. Geheimrath Curtius, und dann von anderen Forschern³⁾ eine Reihe von Benzhydrazonen verschiedener Aldosen durch Einwirkung von Benzhydraziden auf letztere dargestellt worden. Dieselben repräsentiren die einfachen Condensationsproducte zwischen einem Molekül Säurehydrazid und einem Molekül der Aldose und bilden demnach die Analoga der entsprechenden Phenylhydrazone. Ich habe infolgedessen die Untersuchung dieser Körper eingestellt.

Inzwischen ist es mir aber gelungen, Verfahren zu finden, um die Aldazine, Ketazine und vor allem die Benzosazone von Aldosen und Ketosen zu erhalten, und ich möchte über die bisher gewonnenen Resultate hier kurz referiren, um mir dieses interessante Arbeitsgebiet für einige Zeit zu sichern.

Glucosealdazine.



Allgemeine Darstellungsweise für die Zuckeraldazine. Man giebt zu dem fein gepulverten Zucker die für zwei Moleküle berechnete Menge Hydrazinhydrat in geringem Ueberschuss und erwärmt das Gemisch mit trockenem Methylalkohol längere Zeit auf dem Wasserbade. Zweckmässig nimmt man nicht mehr als 4 g Zucker, der zu seiner Lösung etwa 30 ccm Alkohol gebraucht, da bei Anwendung grösserer Mengen leicht Verschmierung eintritt. Ist der Zucker in Lösung gegangen, was ungefähr nach einer viertel bis halben Stunde eingetreten ist, so digerirt man noch ungefähr zwei Stunden auf dem Wasserbade und lässt erkalten. Hierbei scheidet sich an den Wänden des Kölbchens stets eine melasseartige Masse ab, von der man die alkoholische Lösung leicht abgiessen kann. Die so erhaltene klare Flüssigkeit trägt man unter stetigem Rühren in absolut trockenen

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 50, 283. ²⁾ Zeitschr. Rübenzucker-Ind. 44, 768.

³⁾ Diese Berichte 28, 160; Zeitschr. Rübenzucker-Ind. 45, 117; das. 116; das. 46, 270.

Aether, dem man etwas trockenes Aceton hinzugefügt hat, vorsichtig tropfenweise ein. Das Aldazin scheidet sich sogleich als weisses Pulver am Boden des Gefässes aus. Man saugt rasch auf einem Filter ab, wäscht gut mit Aether aus und bringt das noch ätherfeuchte Pulver in einen Vacuumexsiccator. Der Zusatz von Aceton bezweckt die Entfernung des überschüssigen Hydrazinhydrates, mit dem dasselbe das in Aether leicht lösliche Dimethylketazin¹⁾ bildet.

Das Verfahren zur Darstellung des Glucosealdazins ist für die Darstellung der anderen Aldazine wie Ketazine allgemein gültig.

Glucosealdazin bildet ein weisses, lockeres, äusserst hygroskopisches, mikrokrySTALLINES Pulver. Es ist leicht in Wasser und Methylalkohol mit neutraler Reaction löslich, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Der Körper beginnt unter allmählicher Zersetzung bei 86° zu sintern. Ein scharfer Schmelzpunkt, (derselbe liegt um 100°), konnte wegen der äusserst hygroskopischen Eigenschaften nicht erhalten werden.

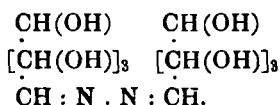
Analyse: Ber. Procente: C 40.44, H 6.74, N 7.86.

Gef. " " 40.63, " 6.43, " 7.15.

Die Verbindung ist nur in kalter, wässriger Lösung beständig; in derselben ist kein freies Hydrazin nachweisbar. Ebenso ist sie gegen verdünntes wässriges Alkali ziemlich beständig. Durch verdünnte Säuren wird sie sofort unter Hydrolyse in Hydrazinsalz und Glucose gespalten.

Aus der quantitativen Spaltung mit verdünnten Säuren ging bei zwei Versuchen hervor, dass das Glucosealdazin durch Condensation von einem Molekül Hydrazin mit zwei Molekülen Zucker entsteht. Nach der Spaltung wurde der Zucker als Phenylglucosazon abgeschieden und gewogen. Das Hydrazin wurde ebenso in Gestalt von Benzalazin bestimmt.

Arabinosealdazin.

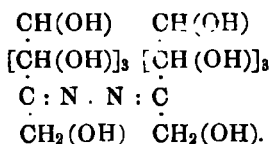


Der Körper ist in seinen Eigenschaften dem vorher beschriebenen Glucosealdazin sehr ähnlich und wird wie jener erhalten.

Analyse: Ber. Proc.: N 9.46.

Gef. " " 9.37.

Fructoseketazin.



Dieses Ketazin wird in ähnlicher Weise wie die beschriebenen Aldazine durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Fruchtzucker

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 44, 164.

dargestellt. Es bildet ein nicht ganz so hygroskopisches, mikrokrySTALLINES, gelbliches Pulver. Im übrigen sind die Eigenschaften ganz analog denen der Aldazine. Es spaltet unter denselben Bedingungen wie letztere unter Wasseraufnahme sich wieder in seine Componenten.

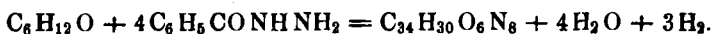
Analyse: Ber. Proc.: N 7.86.
Gef. » » 7.92.

Benzosazone der Aldosen und Ketosen.

Mit diesem Namen will ich die Condensationsproducte zwischen Benzhydraziden und Zuckern bezeichnen, welche durch Einwirkung verdünnter Natronlauge entstehen. Sie unterscheiden sich von den Phenylsazonen dadurch, dass in ihnen mit einem Molekül Zucker regelmässig vier Moleküle Säurehydrazid condensirt erscheinen.

Es ist nicht gelungen, ein Osazon mit weniger oder mehr Säurehydrazinresten zu erhalten. Zur Darstellung dieser Verbindungen geht man von den Benzhydrazonen aus, oder man condensirt unmittelbar den Zucker mit dem Säurehydrazid in verdünnter alkalischer Lösung.

Die Bildung der Benzosazone erfolgt nach der Gleichung:



Zucker. Benzhydrazid. Benzosazon.

Durch den nascirenden Wasserstoff wird ein Teil des Benzhydrazids in Benzoessäure und Ammoniak gespalten.

Glucosebenzosazon.

CH₂(OH)

CH(OH)

C : N . NH . CO C₆ H₅

C : N . NH . CO C₆ H₅

C : N . NH . CO C₆ H₅

CH : N . NH . CO C₆ H₅.

Darstellung: 1 g Traubenzucker wird mit 3.2 g Benzhydrazid in 1/2 L Wasser gelöst, mit 20 Tropfen Natronlauge vom spec. Gew. 1.23 versetzt und 1 1/2 Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Die Lösung färbt sich sehr bald gelb und nimmt unter gleichmässiger geringer Gas- und reichlicher Ammoniak-Entwicklung schliesslich eine tief burgunderrote Färbung an, während gleichzeitig das Osazon in gelblich-braunen Krystallblättchen sich abzuschcheiden beginnt. Der abgesaugte und mit Wasser ausgewaschene Körper zeigt den scharfen Schmelzpunkt von 256—257°.

Analyse: Ber. Procente: C 63.15, H 4.64, N 17.34.

Gef. » » 63.22, » 4.81, » 17.21.

Glucosebenzosazon krystallisirt in anisotropen Blättchen, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol leichter löslich sind. In verdünntem Alkali

löst sich die Verbindung leicht auf und wird durch Essigsäure wieder unverändert ausgefällt. Beim Auflösen in conc. Mineralsäuren werden 4 Mol. Benzhydrazid abgespalten. Die Menge Hydrazinsalz, welche dem entsprechend beim Kochen mit verd. Schwefelsäure aus der Verbindung abgespalten wird, wurde als Benzalazin bestimmt. 0.295 g Benzosazon gaben 0.32 g Benzalazin, berechnet 0.38 g.

Lässt man auf Lävulose Benzhydrazid in analoger Weise einwirken, so entsteht eine Substanz, welche mit dem Glucosebenzosazon in jeder Beziehung identisch ist.

Analyse: Ber. Proc.: N 17.34.

Gef. " " 17.40.

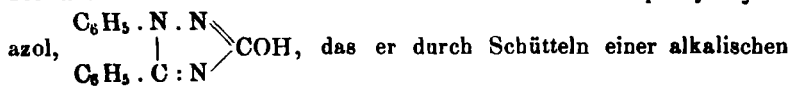
Durch Behandeln der fertigen Benzhydrazone der Zucker unter analoger Bedingung mit verdünnter Natronlauge lassen sich die entsprechenden Osazone ebenfalls bequem darstellen. Ich bemerke noch, dass ich bei dieser letzteren Gelegenheit den Schmelzpunkt des Arabinosebenzhydrazids stets bei 211—212° gefunden habe, während derselbe nach Subaschow¹⁾ bei 184° liegen soll; den Schmelzpunkt des Dextrosebenzhydrazids bei 195—196°, während derselbe nach Wolf²⁾ zu 171—173° angegeben ist!

Kiel, im Juli 1896.

432. George Young: Substituierte Phenyloxytriazole.

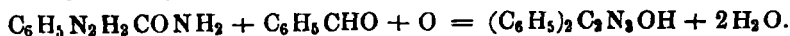
(Kingegangen am 1. October.)

In einer Mittheilung »Ueber eine Gruppe von Phenyloxytriazolen«³⁾ beschrieb neulich Hr. O. Widman unter anderem Diphenyloxytriazol,



Lösung von Benzoylphenylsemicarbazid erhält.

Dasselbe Diphenyloxytriazol mit einigen seiner Derivate habe ich nun schon im letzten Jahre beschrieben⁴⁾. Ich habe es durch Oxydation einer alkoholischen Lösung von Phenylsemicarbazid und Benzaldehyd erzeugt:



¹⁾ Zeitschr. Rübenzucker-Ind. 1896, 46, 270.

²⁾ Diese Berichte 28, 160.

³⁾ Diese Berichte 29, 1951.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 1895, 1063; diese Berichte 29, Ref. 85.