

werden müssen, über deren Ergebnisse wir bald berichten zu können hoffen.

Bei der Behandlung von Immedialreinblau mit Natriumchlorat und Salzsäure wurde bei dem vorbeschriebenen Körper ähnliches Product erhalten; beim Kochen mit den genannten Reagentien entstand eine braune, amorphe Säure; beim Erhitzen im Rohre durch 4 Stunden auf 130° bildete sich eine gelbe, weiche Masse, welche beim Krystallisiren aus heissem Alkohol hellgoldgelbe Blättchen ergab, die sublimirten und im zugeschmolzenen Röhrchen bei 292° (corr.) schmolzen. Krystallform und Schmelzpunkt (Graebe 290°), sowie das sonstige Verhalten liessen auf Tetrachlorchinon¹⁾ schliessen, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0.0713 g Subst.: 0.1662 g AgCl.

$C_6O_2Cl_4$. Ber. Cl 57.68. Gef. Cl 57.63.

Die Ausbeute an Tetrachlorchinon betrug etwa 20 pCt. des Ausgangsmaterials.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnicums, 17. Juni 1904.

389. Rudolf Ofner: Ueber die Einwirkung von Benzylphenylhydrazin auf Zucker.

[Aus dem chem. Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.]

(Eingegangen am 27. Juni 1904.)

Am 17. März d. J. hat Hr. Prof. Goldschmiedt der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien eine von mir verfasste Abhandlung, betitelt »Zur Kenntniss einiger Reactionen der Hexosen«, überreicht, in welcher gezeigt wird, dass, entgegen dem von Neuberg²⁾ aufgestellten Satze, dass nur Ketosen mit secundären Hydrazinen Osazone geben, auch die Glucose im Stande ist, mit Benzylphenylhydrazin unter Osazonbildung zu reagiren, und zwar entsteht hierbei dasselbe Osazon, welches Neuberg aus Fructose erhalten hatte.

In einer weiteren, am 21. April 1904 der Wiener Akademie überreichten Arbeit habe ich ferner gezeigt, dass käufliches Benzylphenylhydrazin stets durch sehr bedeutende Mengen Benzalbenzylphenylhydrazon verunreinigt ist, und dass es ausserdem Phenylhydrazin enthält.

¹⁾ Ann. d. Chem. 263, 19 [1891].

²⁾ Diese Berichte 35, 959 [1902].

Bei meinen weiteren Studien über diesen Gegenstand — das diesbezügliche Manuscript für die »Monatshefte der Chemie« liegt bereits druckfertig vor — habe ich gefunden, dass das von Neuberg aus Fructose und Benzylphenylhydrazin dargestellte Osazon nicht, wie der genannte Forscher meint, ein Benzylphenylosazon ist, sondern ein gemischtes, primär-secundäres Phenyl-Benzylphenylosazon. Dasselbe wurde auch von dem von mir aus Glucose und Benzylphenylhydrazin erhaltenen Präparate nachgewiesen. Ich habe ferner festgestellt, dass Fructose mit reinem, phenylhydrazinfreiem Benzylphenylhydrazin ebenso ein Osazon giebt wie Glucose. In beiden Fällen erhält man aber das gleiche, schon von Neuberg beschriebene Osazon, wenn man die Lösung nachträglich noch mit etwas Phenylhydrazin versetzt. Das identische Osazon habe ich auch bei der Einwirkung von reinem Benzylphenylhydrazin auf Phenylglucosazon, ebenso von käuflichem Benzylphenylhydrazin auf Benzylphenylhydrazon der Glucose erhalten.

Die Identität der auf diesen verschiedenen Wegen erhaltenen Substanzen geht aus dem Umstande hervor, dass sie alle den gleichen Schmelzpunkt (190°) wie das von Neuberg aus Fructose dargestellte Osazon besitzen, dass ferner jede einzeln, gemischt mit dem Fructoseosazon, bei derselben Temperatur schmilzt wie das in demselben Bade befindliche reine Fructosepräparat (190°).

Die Analysen aller dieser Präparate führten übereinstimmend zu dem Resultate, dass das in Rede stehende Osazon ein gemischtes, und zwar Phenyl-Benzylphenylosazon ist:

Osazon aus Fructose und käuflichem Benzylphenylhydrazin.

I. 0.2097 g Sbst.: 23.3 ccm N, $t = 23^{\circ}$, $B = 744.6$ mm.

Osazon aus Fructose und reinem Benzylphenylhydrazin nach Zusatz von Phenylhydrazin.

II. 0.2037 g Sbst.: 22.8 ccm N, $t = 23^{\circ}$, $B = 740$ mm.

III. 0.2030 g Sbst.: 23.2 ccm N, $t = 24^{\circ}$, $B = 733$ mm.

Osazon aus Glucose und käuflichem Benzylphenylhydrazin.

IV. 0.2022 g Sbst.: 22.6 ccm N, $t = 23^{\circ}$, $B = 740$ mm.

Osazon aus Phenylglucosazon und reinem Benzylphenylhydrazin.

V. 0.2153 g Sbst.: 24.1 ccm N, $t = 23^{\circ}$, $B = 749.1$ mm.

Ber. für	$C_{18}H_{22}O_4N_4$:	$C_{25}H_{28}O_4N_4$:	$C_{32}H_{34}O_4N_4$:
(Phenylglucosazon)	(Phenyl-Benzylphenylosazon)	(Benzylphenylosazon)	
N 15.6,	N 12.5,	N 10.4.	
Gef. I.	II.	III.	IV.
12.6,	12.5,	12.67,	12.5,
			12.7.

Unter den »Nachträgen und Ergänzungen« zu der eben erschienenen dritten Auflage von E. v. Lippmann's »Die Chemie der Zuckerarten« S. 1873 finde ich eben nachstehende Notiz: »Nach Vo-

toček (Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 27, 708) sollen, entgegen bisherigen Erfahrungen, zwar nicht die Aldosen, wohl aber deren Phenylhydrazone mit secundären aromatischen Hydrazinen Osazone ergeben(?).«

Die citirte Stelle lautet wie folgt: »Schliesslich wurde die Einwirkung secundärer, aromatischer Hydrazine auf aldehydische Zuckerarten, resp. deren stickstoffhaltige Abkömmlinge studirt und dabei die überraschende Thatsache gefunden, dass, obwohl die Aldosen selbst nicht reagiren, dies sofort geschieht, sobald vorher eine Phenylhydrazingruppe in das Molekül eingeführt wurde. Aus Zucker-Phenylhydrazonen erhält man durch Einwirkung von secundären Hydrazinen, besonders Methylphenylhydrazin, leicht gemischte, primär-secundäre Osazone. Selbstverständlich bilden sich bei Anwendung von primären Hydrazinen gemischte, diprimäre Osazone.«

Votoček scheint demnach die von ihm dargestellten gemischten Osazone bisher nicht näher beschrieben zu haben; dessen Beobachtungen verdienen jedoch, wie aus den im Vorstehenden mitgetheilten Ergebnissen meiner Untersuchungen hervorgeht, das von Lippmann beigesetzte Fragezeichen nicht.

Unentschieden ist vorläufig noch die Frage, ob bei Einwirkung von secundären Hydrazinen auf primäre Hydrazone eines Zuckers dasselbe gemischte Osazon entsteht, wie durch Einwirkung eines primären Hydrazins auf das secundäre Hydrazon desselben Zuckers.

Im Anschlusse an diese Zeilen will ich noch bemerken, dass es mir gelungen ist, festzustellen, dass Glucose auch mit Methylphenylhydrazin unter Osazonbildung reagirt, worüber ich demnächst Näheres mittheilen will.

390. S. Fainberg und St. v. Kostanecki: Eine zweite Synthese des Luteolins.

(Eingegangen am 24. Juni 1904.)

Vor kurzem haben Kostanecki, Lampe und Tambor¹⁾ über die Ueberführung des 1.3.3'.4'-Tetramethoxy-flavanons (1) in das Quercetin (1.3.3'.4'-Tetraoxy-flavonol) berichtet. In der heutigen Mittheilung soll gezeigt werden, dass man von demselben Flavanon ausgehend, auch zum Luteolin (1.3.3'.4'-Tetraoxy-flavon) gelangen kann.

Der hierbei von uns befolgte Weg ist im Princip derselbe, wie ihn Kostanecki, Levi und Tambor²⁾ bei der Ueberführung des 2-Aethoxy-flavanons in das 2-Oxy-flavon eingeschlagen haben, nur

¹⁾ Diese Berichte 37, 1402 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 32, 326 [1899].