

**515. Rudolf Ofner: Ueber die Einwirkung von Methylphenylhydrazin auf Zucker.**

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

(Eingegangen am 6. August 1904.)

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen musste man der Meinung sein, dass nur Ketosen und Osone mit sec. asymm. Hydrazinen Osazone zu bilden vermögen. Vor kurzem konnte ich aber zeigen<sup>1)</sup>, dass reines Benzylphenylhydrazin mit Fructose ebensowenig ein Osazon liefert wie Glucose, dass das bisher irrthümlicherweise als »Benzylphenylfructosazon« bezeichnete Product kein disecundäres, sondern das primär-secundäre Phenylbenzylphenylosazon der Fructose ist, und dass dieses auch aus Glucose gebildet wird.

Ich habe nun die Einwirkung von Methylphenylhydrazin auf Traubenzucker ebenfalls der Untersuchung unterzogen.

Das Methylphenylosazon ist bereits von Emil Fischer<sup>2)</sup> aus Glucoson erhalten worden, während Neuberg<sup>3)</sup> viel später das identische Product aus Fructose bereitet hat. Es ist mir nun in der That gelungen, auch aus Glucose auf directem Wege ein Methylphenylosazon zu erhalten<sup>4)</sup>, das sich mit dem Methylphenylfructosazon als vollkommen identisch erwiesen hat. Schmp. 153° (Fischer 152—154°, Neuberg 158—160°).

0.1494 g Stzt.: 19.8 ccm N (26°, 748 mm).

$C_{20}H_{26}O_4N_4$ . Ber. N 14.5. Gef. N 14.89.

Zu diesem Zwecke löst man analog der von Neuberg für die Darstellung des Methylphenylfructosazons gegebenen Vorschrift 1.8 g Traubenzucker in 10 ccm Wasser, fügt 4 g Methylphenylhydrazin hinzu und stellt durch Zusatz der erforderlichen Menge Alkohol eine klare Lösung her. Diese wird nun mit 4 ccm 50-procentiger Essigsäure versetzt und durch 3—5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die nun dunkler gewordene Lösung wird im verschlossenen Kölbchen stehen gelassen. Nach ungefähr 48 Stunden fügt man zu dem Reactionsgemische das doppelte Volumen Aether und die fünffache Menge Ligroin hinzu und schüttelt — unbekümmert um das ausgeschiedene Wasser — gut um oder erhitzt durch 2 Minuten auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung zum Sieden. Nach 2—3 Tagen, mitunter auch schon nach ganz kurzer Zeit, beginnt die Ausscheidung des Osazons in Form rothbrauner Nadeln. Dieselbe kann durch Reiben der Gefäßwände oder durch Impfen beschleunigt werden und ist in einigen Stunden beendet. Die Ausbeute beträgt ungefähr 30 pCt. der Theorie.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2624 [1904]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 91 [1889].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 959, 2626 [1902].

<sup>4)</sup> Die ausführliche Abhandlung über die Arbeit erscheint im Herbsthefte der »Monatshefte für Chemie«.

Auch aus dem Glucosemethylphenylhydrazon kann durch Einwirkung von Methylphenylhydrazin in essigsaurer Lösung das Osazon dargestellt werden.

In einigen Fällen, in denen ich etwas älteres, durch theilweise Zersetzung rothgefärbtes Methylphenylhydrazin angewendet hatte, habe ich die Beobachtung gemacht, dass sich neben den röthlichen Kristallen des Methylphenylglucosazons ein anderes Osazon von hellgelber Farbe ausgeschieden hatte, das sich infolge seiner Unlöslichkeit in heissem, 40-prozentigem Alkohol von dem ersteren Producte leicht trennen liess. Dieses Osazon, welches bei 192—195° schmilzt, erwies sich als das primär-secundäre Phenyl-Methyl-phenyl-Glucosazon. Aus dieser Thatsache geht hervor, dass bei der freiwilligen Zersetzung von Methylphenylhydrazin Phenylhydrazin entsteht, ähnlich, wie es von mir bereits beim Benzylphenylhydrazin<sup>1)</sup> beobachtet worden ist.

Dasselbe Phenyl-methylphenyl-osazon scheidet sich aus, wenn man zu dem aus Fructose und reinem Methylphenylhydrazin hergestellten, essigsauren Reactionsgemisch etwas Phenylhydrazin zusetzt. Es entsteht ferner auf dem zuerst von Votoček<sup>2)</sup> angedeutetem Wege aus Glucose-phenylhydrazon bei Einwirkung von Methylphenylhydrazin. Als ich jedoch umgekehrt auf Glucose-methylphenylhydrazon Phenylhydrazin einwirken liess, wurde der secundäre Hydrazinrest verdrängt, und es resultirte als Reactionsproduct Phenylglucosazon vom Schmp. 205°. Ob es auf diesem Wege nicht doch gelingt, ein gemischtes Osazon zu erhalten, soll noch untersucht werden.

Einen analogen Fall einer solchen Verdrängung habe ich schon früher bei der Behandlung des Glucose-benzylphenylhydrazons<sup>3)</sup> mit überschüssigem Phenylhydrazin beobachtet. An dieser Stelle möchte ich auch bemerken, dass das aus Glucosephenylhydrazon und Benzylphenylhydrazin resultirende gemischte Osazon identisch ist mit dem bereits von mir auf verschiedenen Wegen, unter anderem auch aus Glucose-benzylphenylhydrazon dargestellten Phenyl-benzylphenylglucosazon<sup>4)</sup>.

Die Versuche, betreffend die Frage, ob sich die zu erwartenden Isomeren dieser gemischten Osazone herstellen lassen, sind im Gange, und deren Resultate sollen demnächst bekannt gegeben werden. Selbstverständlich soll die Untersuchung auch auf andere Zuckerarten ausgedehnt werden.

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chem. 25 [1904].

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen 27, 708. Siehe diese Berichte 37, 2625 [1904].

<sup>3)</sup> Monatshefte f. Chem. 25, 593 [1904]. <sup>4)</sup> Diese Berichte 37, 2623 [1904].