

kaltem Wasser durchgeschüttelt, getrocknet, in warmem, absolutem Alkohol gelöst und durch langsamen Zusatz von trockenem Äther gefällt. Dieses Verfahren wurde nochmals wiederholt. Die Substanz war jetzt nur noch schwach gelblich. Zur Analyse wurde sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1854 g Sbst.: 0.4535 g CO₂, 0.1182 g H₂O.

C₁₀H₁₂ON₂. Ber. C 68.14, H 6.87.

C₁₀H₁₄O₂N₂. Ber. » 61.81, » 7.28.

Gef. » 66.71, » 7.13.

20 g der gereinigten Substanz wurden in 80 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 8 Stdn. im Ölbad auf 280° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Eis verdünnt, von kohligen Resten filtriert, mit Natronlauge übersättigt und ausgeäthert. Der Äther hinterließ beim Verdampfen 3 g Rückstand, der bald in derben Krystallen erstarrte. Zur Reinigung wurde mit Wasserdampf übergetrieben, nochmals mit Äther extrahiert, der Äther verdunstet und der Rückstand destilliert¹⁾. Die Substanz zeigte den von Blau²⁾ angegebenen Schmp. 69.5°. Selbst in großer Verdünnung gab sie mit Ferrosulfat die für das α,α-Dipyridyl so außerordentlich charakteristische, intensive Rotfärbung.

0.2150 g Sbst.: 0.6067 g CO₂, 0.1019 g H₂O.

C₁₀H₈N₂. Ber. C 76.89, H 5.16.

Gef. » 76.90, » 5.30.

6. Emil Votoček: Über einige Derivate der Rhodeose (Abbau der Rhodeose).

(Eingegangen am 30. Oktober 1916.)

Seinerzeit habe ich von den stickstoffhaltigen Abkömmlingen der von mir entdeckten Methyl-pentose Rhodeose nur eine Reihe von Hydrazonen und Osazonen beschrieben, da eben Hydrazinderivate für die Erkennung bzw. Trennung reduzierender Zuckerarten wichtiger sind, als alle anderen. Nachdem ich im vorigen Jahre wieder in Besitz einer relativ großen Menge (etwa 20 g) dieses kostbaren Zuckers gelangte, konnte ich nunmehr auch das bisher noch fehlende Oxim, sowie einige seiner Umwandlungsprodukte darstellen, nämlich diejenigen, welche bei der energischen Acetylierung nach dem Wohlschen Ver-

¹⁾ Der Siedepunkt konnte wegen der Kleinheit der Substanzmenge nicht scharf festgestellt werden.

²⁾ M. 10, 386 [1889].

fabren resultieren. Zum Vergleiche stellte ich auch das Oxim der mit der Rhodeose spiegelbildisomeren Fucose dar und unterwarf es derselben Reaktion. Während sich das Oxim der Rhodeose sowie Fucose leicht darstellen ließ, schied die Isorhodeose unter denselben Bedingungen (mit alkoholischer Hydroxylaminlösung) kein Oxim ab. Das aus Rhodeosoxim erhaltene Nitril der Tetracetyl-rhodeonsäure baute ich nach der Wohlschen Methode zu dem um ein Kohlenstoffatom ärmeren aldehydischen Zucker, der Rhodeotetrose ab. — Schließlich studierte ich das in stereochemischer Hinsicht interessante Verhalten der drei Methylpentosen Rhodeose, Fucose und Isorhodeose gegen das Braunsche Diphenylmethan-dimethyldihydrazin und bestätigte die von J. v. Braun ausgesprochene empirische Regel betreffend den Einfluß der Konfiguration der Aldosen auf deren Fällbarkeit mit dem genannten Dihydrazinreagens. (Siehe nachstehende Notiz.)

Rhodeosoxim.

10 g krystallisierter Rhodeose (aus Convolvulinsäure) wurden in einer ganz kleinen Menge heißen Wassers aufgelöst und mit 45.5 ccm einer alkoholischen, nach der Wohlschen Vorschrift¹⁾ dargestellten Hydroxylaminlösung versetzt, die 16.5 g NH_2OH in 250 ccm enthielt. Das Gemisch erstarrte sofort zu einer weißen Masse. Um dieselbe körniger und somit leichter absaugbar zu erhalten, wurde wieder bis zur Auflösung am Wasserbade erwärmt und langsam erkalten gelassen. Es wurden direkt 10.3 g weißen Produktes und aus der alkoholischen Mutterlange noch weitere 0.3 g erhalten, also zusammen 10.6 g, was 97% der theoretischen Ausbeute entspricht. Die lufttrockne Substanz schmolz zwischen $187 - 188^\circ$ (wobei die Capillare in ein auf 170° vorgewärmtes Bad eingetaucht wurde).

Auf gleiche Art, wie eben beschrieben, wurde das Produkt noch einmal aus kleineren Mengen Rhodeose dargestellt.

Aus 96-prozentigem siedendem Alkohol (worin es nicht besonders leicht löslich ist) umkrystallisiert, schmilzt das Oxim konstant zwischen $188 - 189^\circ$ (unkorr.). In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich. Die wäßrige Lösung ist rechtsdrehend:

1.0147 g Oxim, gelöst zu 250 ccm, drehten in einem 400-mm-Rohre unter Anwendung des Frißschen Saccharimeters $\div 0.60$ bis 0.65 Skalenteile, woraus sich das Drehungsvermögen auf $[\alpha]_D^{20} = +12.7^\circ$ bis $+13.7^\circ$, also etwa 13.2° berechnet. Ganz genau läßt sich die Drehung infolge der geringen Löslichkeit des Oxims in Wasser nicht gut bestimmen. Stickstoffbestimmung:

Ber. N 7.82. Gef. N 7.84.

Fucosoxim.

2 g krystallisierter Fucose (aus *Fucus vesiculosus*) wurden in etwa 1 ccm Wasser gelöst und 9.1 ccm einer alkoholischen Hydroxylaminlösung derselben

¹⁾ B. 26, 730 [1893].

Konzentration wie oben angegeben, zugefügt. Die entnommene Probe schied beim Erkalten mikroskopische Krystalle ab, durch welche die Hauptmenge der Reaktionsflüssigkeit zur sofortigen Krystallisation gebracht wurde. Das abgesaugte und an Ton getrocknete Produkt wog 1.95 g, was einer etwas mehr als 89-prozentigen theoretischen Ausbeute entspricht.

Das Fucosoxim stellt eine weiße krystallinische Masse dar, welche — in ein auf 160° vorgewärmtes Bad eingetaucht — bei 188 — 189° (unkorr.) schmilzt, also bei derselben Temperatur wie das antipode Rhodéosoxim. In Wasser ist es, gleich wie dieses, in der Kälte ziemlich schwer löslich. Die wäßrige Lösung dreht nach links und zwar numerisch geradeso wie das antipode Rhodéosoxim:

0.2025 g Fucosoxim zu 50 ccm in Wasser gelöst drehten in einem 400-mm-Rohre unter Anwendung des Frißschen Saccharimeters — 0.6 Skalenteile, was einem $[\alpha]_D = -12.7^\circ$ entspricht. — Die frisch bereitete Lösung zeigte Multirotation. Stickstoffbestimmung:

Ber. N 7.82. Gef. N 7.87.

Isorhodeose und Hydroxylamin.

Ich versuchte auf die oben geschilderte Weise auch das Oxim der Isorhodeose darzustellen, obwohl es wenig wahrscheinlich war, daß es gelingen würde, es abzuscheiden, da sich ja nicht einmal die Aryl-monohydrazone dieses Zuckers infolge ihrer großen Löslichkeit fassen lassen. Zu diesem Zwecke habe ich auf 0.5 g krystallisierter Isorhodeose (aus Purginsäure) 2.3 ccm der oben erwähnten alkoholischen Hydroxylaminlösung einwirken lassen. Es schied sich jedoch nicht einmal nach langer Zeit etwas aus. Weder ein Erwärmen und nachheriges Kühlen, noch ein langes Aufbewahren im Exsiccator änderten etwas an der Sache. Es unterscheidet sich also die Isorhodeose in diesem Punkte scharf von anderen Methylpentosen (der Rhamnose, Rhodeose und Fucose).

Tetracetyl-rhodeonsäurenitril.

Die Acetylierung des Rhodéosoxims wurde nach dem Wohlschen Verfahren vorgenommen:

In ein siedendes Gemisch von 37.5 g Essigsäureanhydrid und 2.5 g frisch geschmolzenen Natriumacetates wurden in schnell nach einander folgenden Portionen zusammen 5 g trocknen Oxims eingetragen. Es zeigte sich jedesmal eine heftige Reaktion, und die Flüssigkeit färbte sich schließlich hell gelbbraun. Nachdem das Reaktionsgemisch noch etwa 2 Minuten in gelindem Sieden gehalten war, wurde es in mit Eis versetztes Wasser (etwa 200 ccm) gegossen. Das ausgeschiedene Öl erstarrte langsam und ging in einigen Stunden in eine bräunliche weich-krystallinische Masse über. Dieselbe wurde zwecks Reinigung mehrmals mit einer wäßrigen Kaliumcarbonatlösung verrieben¹⁾, dann mit

¹⁾ Das Behandeln mit Alkalicarbonat kann aber, wie ich später fand, weggelassen werden ohne Nachteil für die Ausbeute und Reinheit des Produktes.

Wasser gewaschen und der nunmehr körnige Rückstand aus 70-prozentigem Alkohol zweimal unkrystallisiert.

Auf dieselbe Art wurden noch einige Male je 5 g Rhodexoxim verarbeitet. Die Ausbeute an einmal aus Alkohol unkrystallisiertem Produkte pflegte etwa 2.3 g zu sein.

Der neue Körper bildet weiße Nadelchen, die sich in Wasser schwer, besser in Alkohol, besonders in der Siedehitze, lösen. Seine chemischen Eigenschaften charakterisieren ihn als ein acetyliertes Nitril, und die Analyse stimmt mit der Zusammensetzung des erwarteten Tetracetyl-rhedeonsäurenitrils, $\text{CH}_2[\text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4 \cdot \text{CN}]$:

Ber. C 51.1, H 5.8, N 4.26.

Gef. » 51.37, » 6.04, » 4.6.

Mit 20-prozentiger Kalilauge erhitzt, spaltete der Körper Blausäure ab, wie durch die Berlinerblau-Reaktion leicht zu beweisen war. Dieselbe Abspaltung findet beim Erhitzen der Substanz mit ammoniakalisch-alkalischem Silbernitrat statt, denn beim nachherigen Ansäuern scheidet sich ein Niederschlag von Silbercyanid aus.

Neben dem eben beschriebenen Tetracetyl-rhedeonsäurenitril bildet sich bei der energischen Acetylierung des Rhodexoximes in beträchtlicher Menge noch ein anderes Produkt. Es wurde aus der essigsauen Mutterlauge auf die folgende Weise isoliert: Die Flüssigkeit wurde mit Natriumbicarbonat neutralisiert, das ausgeschiedene schmierige Produkt abgesaugt und mit absolutem Äther umgerührt. Es zerfiel dadurch in weiße Kryställchen, während die Unreinigkeiten im Äther gelöst blieben. Die Krystalle lösen sich gut in kochendem Wasser und lassen sich daraus umkrystallisieren. Sie schmelzen dann konstant bei $115-116^\circ$ (unkorr.), also weit niedriger als das oben beschriebene Acetylnitril. Das Produkt reduziert rein ammoniakalische Silbernitratlösung auch in der Siedehitze nicht, sondern erst, nachdem etwas Alkalilauge zugefügt wurde, und zwar desto stärker, je mehr fixes Alkali zugegen war. Durch Ansäuern der so behandelten Lösung mit Salpetersäure wurde kein Niederschlag von Silbercyanid erhalten. Ebenso wenig ließ sich Blausäure nach dem Kochen des Körpers mit 20-prozentiger Kalilauge nachweisen. Der Körper ist also kein Nitril, sondern sehr wahrscheinlich ein vollständig acetyliertes Oxim der Rhodexose, $\text{CH}_2[\text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]$:

Ber. N 3.59. Gef. N 4.29.

Seine Oxim-Natur wird übrigens auch durch das Verhalten bei der Destillation mit verdünnter (12-prozentiger) Salzsäure bestätigt. Es bildet sich dabei reichlich Methyl-furol, welches durch die Reaktion mit Phloroglucin und Salzsäure (zinnobroter Niederschlag), Aceton und Salzsäure (prächtige rhodamin-ähnliche Färbung), Naphthoresorcin

und Salzsäure¹⁾ (ebenfalls schön fuchsin- resp. rhodamin-ähnliche Färbung) nachgewiesen wurde.

Tetracetyl-fuconsäurenitril.

Auf die beim Rhodeosoxim beschriebene Art wurde 1 g Fucosoxim analog verarbeitet. Das erhaltene krystallisierte, in Wasser schwer lösliche Produkt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus 70-prozentigem Alkohol konstant bei 177—178°, also bei derselben Temperatur wie das antipode Tetracetylnitril der Rhodeonsäure und zeigte genau dieselben Eigenschaften wie dieses.

Abbau des Tetracetyl-rhodeonsäurenitriles.

Zuerst versuchte ich das Nitril einfach durch Erhitzen mit 6-prozentiger Salzsäure abzubauen, wie dies seinerzeit E. Fischer beim entsprechenden Rhamnosederivat gelang²⁾. Der Versuch hatte jedoch insofern ein negatives Ergebnis, daß sich aus dem Reaktionsprodukte der erwartete kohlenstoffärmere Zucker nicht einmal in Form seines Osazons fassen ließ. Dagegen verlief der Abbau mittels ammoniakalischer Silberlösung ganz normal.

8.25 g Nitril wurden in 300 ccm absoluten Alkohols in der Siedehitze gelöst und die nicht ganz erkaltete Lösung mit 50 ccm der Wohlschen Silberlösung³⁾ (Ag_2O in sehr konzentriertem Ammoniak) versetzt. Das Gemisch fing bald an, weiße Kryställchen abzuschneiden und erstarrte in einigen Stunden. Durch Zusatz von 100 ccm absol. kochenden Alkohols und 50 ccm Wasser wurde der Niederschlag wieder in Lösung gebracht und die Flüssigkeit bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Der wiederum ausgeschiedene krystallinische Niederschlag wurde am Wasserbade mittels etwas konzentrierten wäßrigen Ammoniaks wieder gelöst und weitere 20 ccm ammoniakalischer Silberoxydlösung zugefügt. Nach 3-tägigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur wurde vom krystallinischen (auch glänzende weiße Schuppen enthaltenden) Niederschlag filtriert und das Filtrat von Ammoniak sowie Silber auf die von Wohl beschriebene Art befreit³⁾. Der oben erwähnte krystallinische Anteil wurde nochmals mit ammoniakalischer Silberoxydlösung behandelt. Die vereinten silberfreien Flüssigkeiten lieferten beim Abdampfen auf einer flachen Porzellanschale einen dicken Sirup, der nach einigen Stunden zu einem Brei strahlenartig gruppierter, seidenglänzender mikroskopischer Nadelchen erstarrte. Das Filtrat gab, nochmals eingedampft, noch eine weitere Portion des Produktes. Abgesaugt und mittels kalten absoluten Alkohols ausgedeckt, wog das Produkt zusammen etwa 2.3 g.

¹⁾ Diese schöne Reaktion mit Naphthoresorcin findet sich — soweit ich weiß — in der Literatur noch nicht beschrieben.

²⁾ B. 29, 1382 [1896].

³⁾ B. 26, 726 [1893].

Der Körper war ganz weiß, schmolz unter Zersetzung bei 233° (unkorr.) und löste sich in Wasser ziemlich leicht. Kochende Fehlingsche (resp. Allihnsche) Lösung reduzierte er nicht, reichlich dagegen, nachdem er vorher mit verdünnter (12-prozentiger) Salzsäure kurz erhitzt wurde. Er stellt sich also den von Wohl und auch E. Fischer beschriebenen Acetamid-Verbindungen verschiedener durch Abbau erhaltener Zuckerarten zur Seite und ist nichts anderes als die Diacetamidverbindung der Rhodeotetrose, wie dies auch die Analyse bestätigt:

0.1224 g Substanz lieferten beim Verseifen mit 20-prozentiger kochender Kalilauge 0.0179 g NH_3 , während die Theorie für $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ 0.0178 g NH_3 verlangt.

Ber. NH_3 14.54. Gef. NH_3 14.62.

Behufs der Hydrolyse wurden 2 g der Diacetamidverbindung mit der zur Lösung nötigen Menge (10 g) 5-prozentiger Salzsäure etwa 1 Stunde lang im kochenden Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit färbte sich schließlich hell gelbbraun und setzte eine geringe Menge dunklen Niederschlages ab. Die von Chlor mittels Silbercarbonats befreite Lösung enthielt ohne Zweifel den durch Abbau gebildeten Aldozucker, die Rhodeotetrose, denn sie reduzierte stark sowohl Fehlingsche (Allihnsche) als auch eine rein ammoniakalische Silbernitratlösung, beides in der Hitze. Sie war rechtsdrehend.

Da die Menge des Zuckers zu etwaigen Isolierungsversuchen sowieso nicht ausreichte, wurde die Lösung mittels *p*-Bromphenylhydrazin-acetats auf das entsprechende Osazon verarbeitet. Dieses schied sich zuerst ölig aus, erstarrte aber nach 1-tägigem Stehenlassen krystallinisch. Das Rohprodukt wurde mittels wenig Benzols in der Kälte gewaschen, wodurch es eine hübsch gelbe Farbe annahm. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schied es sich immer in mikroskopischen, zellenartigen gelben Gebilden aus, die nach Wiederholung dieser Reinigungsoperation bei $143\text{--}144^{\circ}$ (unkorr.) unter Zersetzung schmolzen. Das *p*-Bromphenylosazon ist leicht löslich in Alkohol und in Benzol. Durch Petroläther wird es aus der Benzollösung gefällt. Zur Analyse reichte die Menge des Präparates nicht aus.

Über die Einwirkung des Braunschen Dihydrazins auf die Rhodeose, Fucose und Isorhodeose.

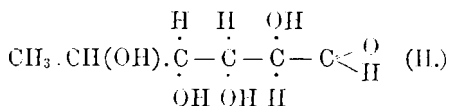
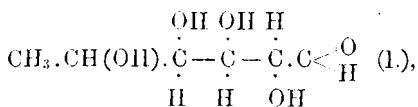
Vor einigen Jahren schlug J. v. Braun¹⁾ das Diphenylmethan-dimethyldihydrazin, $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3).\text{NH}_2]_2$, zur Unterscheidung reduzierender Zuckerarten vor. Er fand vor allem, daß die Ketosen mit seinem Reagens kein Hydrazon abscheiden, während von den

¹⁾ B. 43, 1501 [1910].

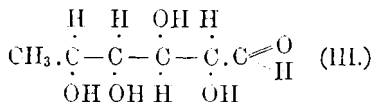
Aldosen einige gefällt werden, nämlich die Arabinose, Ribose, Lyxose, Rhamnose, Galaktose und Mannose, andere dagegen nicht (die Xylose, Glykose). Die Ursache davon, daß gewisse Zuckerarten mit dem genannten Dihydrazine leicht reagieren, andere jedoch nicht, sucht v. Braun in deren stereochemischen Verschiedenheiten, d. h. in der verschiedenen Konfiguration der betreffenden Aldosen, die der Reaktion entweder günstig ist oder ungünstig.

Sich auf seine Erfahrungen mit dem oben genannten Aldosen stützend, sprach v. Braun eine empirische Regel aus betreffend die Konfiguration, welche der gegebene Aldozucker haben muß, um mit dem Diphenylmethan-dimethyldihydrazin zu reagieren. Er berichtet darüber in der nachstehenden Notiz (S. 42). Sollte die Regel befestigt werden, so war es wünschenswert, eine womöglich große Zahl von Aldosen in Bezug auf deren Fällbarkeit mittels Diphenylmethan-dimethyldihydrazins zu prüfen. Aus diesen Gründen veranlaßte mich Hr. Prof. v. Braun, zu versuchen, wie sich in dieser Beziehung die Rhodeose verhalten wird. Seinem Wunsche bin ich gerne entgegengekommen und untersuchte in derselben Richtung auch die Fucose und die Isorhodeose.

Ich bemerke gleich, daß meine Befunde vollkommen mit der Braunschen Regel übereinstimmen, denn sowohl die Rhodeose (I.) als auch deren Spiegelbild, die Fucose (II.):



liefern mit dem Acetat des Braunschen Dihydrazins in kurzer Zeit die betreffenden Hydrazone, wogegen die Isorhodeose (III.):



damit überhaupt nicht gefällt wird, also »ungünstige« Konfiguration besitzt.

Rhodeose und Dihydrazin. 0.5 g krystallisierter Rhodeose wurden in wenigen cem Wasser gelöst und mit einer klaren Lösung von 0.5 g Dihydrazin in wenig Wasser und Essigsäure versetzt. Das Gesamtvolumen der Reaktionsflüssigkeit betrug etwa 12 cem. Schon während der ersten Minute

trübte sich die Flüssigkeit, und die Menge des körnigen Niederschlages nahm sukzessive zu. Nach etwa 12-stündigem Stehenlassen wurde das Produkt abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus Pyridinalkohol, d. h. Lösen in wenig Pyridin in der Hitze und Füllen mit absolutem Alkohol gereinigt.

Mit absolutem Alkohol nachgewaschen und über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, war das Produkt schwach gelblich (teintartig), schmolz unter Zersetzung bei 218° (unkorr.) und hatte die richtige Zusammensetzung



Ber. N 16.29. Gef. N 16.8.

Fucose und Dihydrazin. Der Versuch wurde ebenfalls mit 0.5 g krystallisierten Zuckers unter gleichen Bedingungen ausgeführt wie oben. Das Produkt war zwar anfangs gelatinös, ging aber durch Umkrystallisieren aus Pyridinalkohol in ein dem oben beschriebenen Rhodeose-Derivate vollkommen gleiches krystallinisches Pulver über. Nur der Schmelzpunkt (und zugleich Zersetzungspunkt) wurde ein wenig höher gefunden (bei 221°).

Isorhodeose und Dihydrazin. Unter ganz gleichen Bedingungen schied krystallisierte Isorhodeose nicht einmal nach ein paar Tagen ein unlösliches Hydrazon aus.

Organisches Laboratorium der k. k. böhmischen technischen Hochschule zu Prag.

7. J. v. Braun: Verhalten der Zuckerarten gegenüber dem Diphenylmethan-dimethyldihydrazin.

(Eingegangen am 30. Oktober 1916.)

Die voranstehende Abhandlung, von deren Inhalt Hr. Prof. Votoček die Freundlichkeit hatte, mich in Kenntnis zu setzen, gibt mir Veranlassung, auf eine sehr einfache und bemerkenswerte Gesetzmäßigkeit aufmerksam zu machen, die das scheinbar regellose verschiedene Verhalten der einzelnen Aldopentosen und Aldohexosen dem Diphenylmethan-dimethyldihydrazin, $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3).\text{NH}_2]_2$, gegenüber leicht zu übersehen gestattet. Wenn man nämlich auf der einen Seite beobachtet, daß Ribose, Lyxose und Arabinose damit in Reaktion treten, Xylose dagegen nicht, daß Rhamnose und Rhodeose (resp. Fucose) sich der Arabinose zur Seite stellen, und daß Isorhodeose sich der Xylose anschließt, daß endlich die Reaktion wohl