Fällung bemerkbar macht. Dieselbe wird abfiltrirt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Bei langsamem Erkalten der Lösung scheiden sich prachtvolle rosaroth, manchmal dunkler gefärbte Nadeln aus, die mehrmals umkrystallisirt wurden, aber nicht farblos zu erhalten waren. Die Färbung scheint dem Körper jedoch nicht eigenthümlich zu sein, da man, wenn man ihn sublimirt, wobei Verluste eintreten, farblose Nadelchen erhält. In Alkohol, Aether, Benzol ist er äusserst leicht, in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich löslich. Ein näheres Studium dieser Substanz konnte nicht unternommen werden, da das Material nicht ausreichte.

Die Mutterlaugen von diesem Körper zeigten mit Eisenchlorid eine violette Fällung, was auf die Anwesenheit von Salicylsäure resp. Bromsalicylsäure hinweist.

Studien über einige natürliche Zuckerarten;

von *E. Schunck* und *L. Marchlewski*.

I.

Die in den Glucosiden vorkommenden Zuckerarten wurden nicht immer genau untersucht, auch waren die zur Zeit der Entdeckung der meisten Glucoside bekannten Methoden zur Charakterisirung der einzelnen Zuckerarten nicht hinreichend einfach und genau.

Der Umstand, dass die Zucker aus den Glucosiden auf ziemlich complicirtem Wege erhalten werden, wobei unwillkürliches Verunreinigen der Producte nicht ausgeschlossen war, mag wohl dazu beigetragen haben, dass beispielsweise Phlorose, Crocose, Aesculinzucker etc. nicht für identische Substanzen angesehen wurden.

In neuester Zeit bietet die Identificirung der Zuckerarten nach den bekannten Methoden E. Fischer's keine Schwierig-

keiten mehr. Die Anwendung des Phenylhydrazins zur Lösung der Frage nach der Natur der Phlorose, Crocose, des Hesperidin-zuckers etc. zeigte, dass die seither unter den obigen Namen verstandenen Stoffe thatsächlich als unreine Körper oder Gemische von Zuckerarten anzusehen sind.

Nachdem nun die Identität der oben genannten Körper, deren Verschiedenheit allgemein angenommen war, sicher gestellt ist, scheint der Glaube an die Möglichkeit, dass als Spaltungsproducte von Glucosiden verschiedene Glucosen auftreten können, gefallen zu sein. Früher wurde in den Handbüchern der Chemie auf die „Verschiedenheit“ der aus Glucosiden gewonnenen Glucose hingedeutet — heute nicht mehr. Thatsächlich ist aber diese Angelegenheit bis jetzt noch nicht erledigt worden; über viele Zucker kann man auch heute noch nur Vermuthungen aussprechen. Und doch ist das Studium der natürlichen Zuckerarten nicht nur vom theoretischen, pflanzenphysiologischen, sondern auch vom praktischen Standpunkte aus von grosser Bedeutung. Die Arbeiten von Fischer¹⁾ beweisen, dass es einen Zucker giebt, der in seiner procentischen Zusammensetzung durchaus nicht von der Glucose abweicht, dessen Eigenschaften in jeder Beziehung denjenigen der Glucose gleichkommen, der vielleicht in dem Haushalt der Natur auch eine, wenn auch untergeordnetere Rolle als die Glucose, spielen kann.

Es war demnach unser Bestreben, einige Zucker einem erneuten Studium zu unterwerfen, wobei der Wunsch, eine Basis für künftige Studien über die Constitution der Glucoside zu gewinnen, einen besonderen Impuls zu der Aufnahme der Untersuchung in der angedeuteten Richtung bildete.

Im Nachstehenden soll über die Resultate des Studiums des Datiscin-, Lupinin-, Aesculin-, Rubiadinglucosid-, Aesculin-, Phloridzin-, Safran- und Pikrocrocinzuckers berichtet werden.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2237.

I. *Datiscinzucker.*

Wie wir bereits in unserer Abhandlung²⁾ über das Datiscin und seine Spaltungsproducte gezeigt haben, ist der Datiscinzucker identisch mit Rhamnose.

Die Darstellung des Zuckers geschah auf folgende Art. Das Datiscin wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung zwei Stunden stehen gelassen. Sodann wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei die Menge des letzteren so gewählt war, dass eine ca. 1 pC. SO_4H_2 haltende Lösung entstand. Letztere wurde noch zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das abgeschiedene Datiscetin wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Bleicarbonat neutralisirt. Nach dem Abfiltriren des abgeschiedenen Bleisulfates wurde die Lösung durch Schwefelwasserstoff entbleit und das Filtrat vom Bleisulfid concentrirt. Der erhaltene Syrup war gelb gefärbt, wurde deshalb wieder gelöst, einige Zeit mit Thierkohle im Wasserbade erwärmt, filtrirt, wiederum concentrirt und schliesslich zur Krystallisation hingestellt. Nach längerem Stehen schieden sich schöne, durchsichtige Krystalle ab, die im Capillarrohre bei 91° schmolzen.

Die lufttrockne Substanz ergab bei der Verbrennung Zahlen, welche mit den für die Formel $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ berechneten übereinstimmen. Der Vollständigkeit halber führen wir auch hier die Analyse an.

0,1821 g gaben 0,2633 CO_2 und 0,1287 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	39,56	39,43
H	7,68	7,85

Bei 100° verliert der Zucker ein Molekül Wasser.

0,1826 g verloren 0,0178.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	9,89	9,74

²⁾ Diese Annalen **277**, 261.

Der wasserfreie, amorphe Zucker zeigte in Wasser gelöst dieselben Eigenschaften, wie eine frisch bereitete Lösung des nicht entwässerten Zuckers. Es konnte beispielsweise mit Leichtigkeit das Osazon vom Schmelzpunkt 180° erhalten werden. Das Wasser der Rhamnose hat also thatsächlich die Eigenschaften wahren Krystallwassers. Das auf übliche Art dargestellte Osazon schmolz, wie oben erwähnt, bei $179-180^{\circ}$ und besass die Zusammensetzung $C_{18}H_{22}N_4O_3$.

	Berechnet	Gefunden
N	16,37	16,21

Schliesslich besass auch die nach Hamburger und Liebermann dargestellte Natriumverbindung ebenfalls die Zusammensetzung des Isodulcitratriums.

	Berechnet für $C_6H_{13}O_2Na_2$	Gefunden
Na	20,35	20,18

II. *Lupininzucker.*

Dieser Zucker ist in dem von Schulze und Barbieri³⁾ in den Lupinen (*Lupinus luteus*) entdeckten Glucosid enthalten.

Zur Darstellung des Glucosids benutzten wir Lupinen, die aus Polen stammten. Die Blätter der Pflanze wurden mit siedendem Wasser ausgezogen und die Auszüge längere Zeit stehen gelassen. Das Abgesetzte wurde abfiltrirt und mit siedendem Alkohol extrahirt. Aus diesen Lösungen schieden sich feine krystallinische Massen aus, deren Eigenschaften und Zusammensetzung mit denjenigen des von Schulze und Barbieri beschriebenen Körpers übereinstimmen.

Analyse des Lupinins (bei 130° getrocknet):

	Berechnet für $C_{29}H_{32}O_{16}$	Gefunden
C	54,72	54,43
H	5,03	5,28
O	40,25	
	<hr/> 100,00	

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 2200.

Das Lupinin wurde durch verdünnte kochende Schwefelsäure in seine Bestandtheile, das Lupiganin und den Zucker gespalten, und letzterer in ähnlicher Weise gereinigt, wie der Datiscinzucker (siehe oben). Die Krystallisation des Zuckers wurde nicht abgewartet, er wurde vielmehr gleich in das Osazon übergeführt. Schmelzpunkt des erhaltenenen Osazons: 204°.

0,1289 g Osazon gaben 0,0204 Stickgas.

	Berechnet	Gefunden
N	15,64	15,82

Da der Zucker von den Entdeckern des Lupinins für gährungsfähig und rechtsdrehend befunden wurde, und da das Osazon die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Glucosazons besitzt, so ist bewiesen, dass der Lupininzucker thatsächlich mit d-Glucose identisch ist⁴⁾.

III. Aesculinzucker.

Der Aesculinzucker wurde von Rochleder und Schwarz⁵⁾ für nicht identisch mit Glucose gehalten, weil er bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ besitzt und bedeutend süsser schmecken soll als Glucose. Wir stellten das Osazon des Zuckers dar, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Alkohol den Schmelzpunkt 205—206° und auch sonst alle Eigenschaften des Glucosazons zeigte. Der Aesculinzucker darf demnach als identisch mit der d-Glucose angesehen werden.

⁴⁾ Es muss übrigens bemerkt werden, dass das durch die Tollens'sche oder Skraup'sche Glucoseformel vorausgesehene geometrische Isomere des Traubenzuckers ebenfalls rechtsdrehend sein kann und ein Osazon vom Schmelzpunkt 205° liefern könnte. Diese Bemerkung schien uns um so nöthiger, als in der Literatur bereits Thatsachen aufzufinden sind, die für die Existenz von isomeren Glucosiden sprechen, deren Isomerie oben auf der Isomerie des Traubenzuckers selbst beruht. In diesem Sinne könnte beispielsweise Phloridzin und Isophloridzin isomer sein. Wir hoffen dieser Frage näher treten zu können. Vergleiche auch E. Fischer Ueber Glucoside Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, Heft 16.

⁵⁾ Diese Annalen **30**, 200.

IV. Rubiadinglucosidzucker.

Das von uns beschriebene⁶⁾ Glucosid, welches im Krapp vorkommt, enthält neben Methylpurpuroxanthin d-Glucose. Dies wird dadurch bewiesen, dass der Zucker rechtsdrehend ist, leicht vergohren wird, energisch Fehling'sche Lösung reducirt und ein Osazon vom Schmelzpunkt 205° liefert, welches die Zusammensetzung $C_{18}H_{22}O_4N_4$ besitzt.

0,2812 g gaben 0,6196 CO_2 und 0,1602 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	60,33	60,05
H	6,14	6,32

V. Arbutinzucker.

Der Arbutinzucker ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit mit der d-Glucose identificirt worden⁷⁾. Wir unternahmen es daher, auch hier Klarheit zu schaffen.

Das Arbutin bezogen wir von C. A. F. Kahlbaum in Berlin. Dasselbe wurde längere Zeit mit 5procentiger Schwefelsäure gekocht, nach dem Erkalten das gebildete Hydrochinon mit Aether extrahirt und schliesslich die zuckerhaltige Lösung wie beim Datisincinzucker behandelt.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Osazon schmolz scharf bei 205°, und der aus Wasser krystallisirte Zucker bei 84—85°, während das durch Umkrystallisiren des Zuckers aus Methylalkohol gewonnene Anhydrid bei 146° schmolz.

Daraus ergiebt sich, dass der Arbutinzucker mit d-Glucose identisch ist.

VI. Phloridzinzucker.

Der Phloridinzucker wurde bereits von Stas für Traubenzucker gehalten, Hesse⁸⁾ hingegen glaubte in ihm eine neue Zuckerart entdeckt zu haben. Fischer⁹⁾ und Rennie¹⁰⁾

⁶⁾ Journ. of the chem. Soc. 1893, 969.

⁷⁾ Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate S. 36.

⁸⁾ Diese Annalen **176**, 144; **192**, 173.

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 988.

¹⁰⁾ Journ. of the chem. Soc. **51**, 636.

zeigten dann später, dass der Phloridzinzucker ein Osazon vom Schmelzpunkt 205° liefert.

Wir glaubten diesen Zucker einem eingehenderen Studium unterwerfen zu müssen, da derselbe nach Hesse in sehr prägnanter Art sich vom Traubenzucker unterscheidet, und da es theoretisch möglich ist, dass ein räumlich Isomeres des Traubenzuckers existirt, welches rechtsdrehend sein kann.

Das von uns angewandte Phloridzin besass den Schmelzpunkt 157° , (nachdem das Präparat andauernd bei 130° getrocknet war). Wir zersetzten es durch verdünnte Schwefelsäure nach der Vorschrift von Schiff¹¹⁾.

Die vom abgeschiedenen Phloretin abfiltrirte Lösung wurde analog behandelt, wie für den Datscinezucker angegeben ist. Aus der hinreichend concentrirten Lösung, der eine Spur von Sublimat zugesetzt wurde, um Pilzvegetationen vorzubeugen, schieden sich nach mehreren Tagen Kryställchen ab, die den Habitus des Traubenzuckers besaßen. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt und einige Zeit zwischen Fliesspapier getrocknet. Sie zeigten den Schmelzpunkt 83° und verloren bei 105° das Krystallwasser.

0,1816 g verloren beim Erhitzen 0,0164 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
H_2O	9,09	9,03

Aus Alkohol lässt sich der Zucker ebenfalls krystallisiren, wobei er wasserfrei erhalten wird. Diese Krystalle schmolzen bei $144 - 145^{\circ}$ und besaßen die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

0,2025 g gaben 0,2953 CO_2 und 0,1036 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	60,30	60,50
H	6,14	6,29

Das nach der Raoult'schen Methode im Beckmann'schen Apparate bestimmte Molekulargewicht ergab sich zu 196, während sich für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 180 berechnet. Lösungsmittel Wasser.

¹¹⁾ Diese Annalen **172**, 357.

In Gährungsfähigkeit und Reductionsvermögen stimmt der Zucker mit der Glucose überein. Es wurde nämlich gefunden, dass 1 mg Zucker 1,9 mg Kupfer reducirt und dass 1 g beim Vergähren 0,4651 g Kohlensäure entwickelt.

Es kann mithin keinem Zweifel unterliegen, dass der Phloridzinzucker mit der d-Glucose identisch ist¹²⁾. Neuerdings hat Hesse¹³⁾ seinen 15 Jahre alten Phloridzinzucker wieder untersucht und in Uebereinstimmung mit unserer Angabe gefunden, dass derselbe nunmehr das Verhalten der d-Glucose zeigt. Hesse glaubt jedoch annehmen zu können, dass sein diesbezüglicher neuester Befund auf der Umwandelbarkeit der Phlorose in Glucose beruhe, wobei er in einer Pilzvegetation oder der langen Aufbewahrung des Zuckers die Ursachen jener Umwandlung erblickt. Dass diese Erklärung unzulässig ist folgt daraus, dass der von uns dargestellte Phloridzinzucker irgend welchen Pilzvegetationen nicht preisgegeben wurde und dass er bereits circa zwei Wochen nach der Abtrennung vom Phloretin die Eigenschaften der Glucose besass.

VII. Safranzucker.

Der Safranzucker wurde bereits verschiedene Male untersucht. Rochleder und Meyer¹⁴⁾ sowie Kayser¹⁵⁾ halten ihn für nicht identisch mit der d-Glucose, da er nach ihren Versuchen nur halb so viel Kupferoxyd reducirte wie Glucose. Fischer¹⁶⁾ stellte das Osazon des Zuckers dar und fand dessen Schmelzpunkt bei 205° liegend, liess es jedoch unentschieden, ob neben der Glucose noch ein anderer Zucker vorhanden ist.

Wir haben den Safranzucker resp. sein Osazon in folgender Weise dargestellt. Spanischer Safran bezogen von der Firma

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 942.

¹³⁾ Diese Annalen **277**, 302.

¹⁴⁾ Jahresber. 1858, 476.

¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2232.

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 988.

Bohmy, Hollinger & Co. in Basel, wurde zunächst mit Aether erschöpft und nach der Befreiung vom Aether mit kaltem Wasser behandelt. Die rothbraune Lösung wurde sodann mit reiner, gewaschener Thierkohle geschüttelt. Das Glucosid des Safrans wird von der Kohle aufgenommen. Diese wurde abfiltrirt, getrocknet, mit Alkohol extrahirt und die alkoholische Lösung schliesslich auf dem Wasserbade eingedampft. Wir erhielten auf diese Art einen halbfesten, honigartigen Körper, der erst nach längerem Trocknen bei 80° hart und spröde wurde.

Nach dem Pulverisiren stellte er eine gelbe Masse dar. Diesem Körper wird von Kayser die Formel $C_{44}H_{70}O_{28}$ beigelegt¹⁷⁾. Er wurde in Wasser gelöst, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und im Kohlensäurestrom gekocht. Das Crocetin wurde abfiltrirt und das Filtrat wie gewöhnlich ver-

¹⁷⁾ Durch Säuren soll dieser Körper nach folgender Gleichung in Crocetin und Zucker gespalten werden:

Wir erlauben uns darauf aufmerksam zu machen, dass eine solche Spaltungsgleichung ganz unmöglich ist, denn sie besagt, dass ein so complicirter Körper wie Crocetin erst im Momente der Spaltung des Crocins, aus dessen Rudimenten, unter dem Einflusse der Säuren aufgebaut wird. Will man also einigermaßen der Logik Rechnung tragen, so muss man dem Crocin die unheimliche Formel $C_{88}H_{140}O_{56}$ zuertheilen.

Sodann finden wir es zwecklos, dem Crocetin die complicirtere Formel $C_{34}H_{46}O_9$ zu geben, sobald eine bedeutend einfachere den Analysenresultaten ebenso gut entspricht.

	Berechnet für $C_{34}H_{46}O_9$	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_4$	Gefunden (Kayser)	
			I.	II.
C	68,22	68,18	67,91	67,86
H	7,69	7,57	7,81	7,84
O	24,09	24,25	—	—
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00		

Danach dürfte die Frage nach der Zusammensetzung des Crocins sowie auch des Crocetins noch als offen erscheinen.

arbeitet. Die vollständig farblose, wässrige Lösung des Zuckers wurde sodann auf bekannte Art mit Phenylhydrazin behandelt. Der nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade abgeschiedene Niederschlag des Osazons wurde abfiltrirt und das Filtrat wiederum auf dem Wasserbade erwärmt. Die neugebildete Fällung, welche dunkler gefärbt war, wurde wiederum abfiltrirt. Das Filtrat hiervon gab beim Erkalten weitere Mengen eines braungelben Niederschlages. Alle drei Niederschläge wurden gesondert aus Alkohol umkrystallisirt. Die erste Portion zeigte bereits nach einmaligem Umkrystallisiren den normalen Schmelzpunkt von 205° . Die beiden anderen besaßen ihn erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren, sie waren demnach bereits etwas verharzte Producte.

Jedenfalls wird damit bewiesen, dass neben einem Osazon vom Schmelzpunkt 205° keine krystallinischen Phenylhydrazinverbindungen gebildet werden, denn die Mutterlaugen der beiden nächsten, oben erwähnten Niederschläge enthielten schliesslich nur eine geringe Menge eines braunen, nichtkrystallinischen Körpers. Das Filtrat von den drei Phenylglucosazonniederschlägen wurde schliesslich mit einem kleinen Ueberschuss von Natronlauge versetzt, der Ueberschuss durch einige Tropfen Essigsäure neutralisirt und die Flüssigkeit mit Wasserdampf behandelt; sodann wurde mit Essigsäure deutlich angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Erhalten wurde auf diese Weise eine kleine Menge eines braunen Harzes. Wir glauben demnach behaupten zu dürfen, dass neben d-Glucose oder deren, durch die immerhin mögliche Tollens'sche Glucoseformel vorhergesehenen stereoisomeren Form, keine andere Zuckerart in dem wie oben beschrieben erhaltenen Glucosid enthalten ist.

VIII. Picrocrocinzucker.

Schliesslich haben wir noch den Zucker des Bitterstoffs des Safrans, des von Kayser¹⁸⁾ entdeckten Picrocrocins untersucht.

¹⁸⁾ loc. cit.

Die ätherischen Extracte des getrockneten Safrans wurden eingedampft, mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure verrührt und im Wasserdampfströme gekocht. Nach zweistündigem Kochen ist das meiste angebliche Terpen mit den Wasserdämpfen verflüchtigt; ein kleiner Theil desselben bleibt in Form seines Verharzungsproductes als dicke Tropfen in der Lösung zurück. Dieselben können leicht abdecantirt werden. Die Lösung wurde schliesslich mit Bleicarbonat, Schwefelwasserstoff etc. wie üblich behandelt. Die eingeengte Flüssigkeit gab mit Phenylhydrazin leicht die charakteristische Fällung des Osazons. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erwies sich der Schmelzpunkt desselben zu 205°.

Ueber
Benzophenonoxim aus Bisnitrosylbenzhydryl¹⁾;
von W. Platner.

[Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig,
mitgetheilt von Robert Behrend.]

(Eingelaufen am 11. Februar 1894.)

Die von Behrend in Gemeinschaft mit E. König²⁾ und Nissen³⁾ ausgeführten Untersuchungen haben ergeben, dass das β -Benzylhydroxylamin und dessen im Benzolkern substituirte Derivate durch Oxydationsmittel in Bisnitrosylbenzyl und dessen Substitute übergeführt werden. Diese dimolekularen Polymeren der entsprechenden Benzaldoxime zerfallen bei der Behandlung mit wässrigen Alkalien in zwei Moleküle der zugehörigen Benzaldoxime, derart dass stets das Syn- und das Anti-aldoxim nebeneinander entstehen und zwar, soweit die

¹⁾ Auszug aus der Inaug.-Dissert. Leipzig, 1893.

²⁾ Diese Annalen **263**, 209 und 339.

³⁾ Diese Annalen **269**, 390.