Zusammenstellung der Hauptresultate der *Polarisationen* von *Rhamnonsäure*, *Glyconsäure* und *Galactonsäure*.

	Anfangsdrehung		Enddrehung	
	auf Säure berechnet	auf Lacton berechnet	auf Säure berechnet	auf Lacton berechnet
a) <i>Rhamnonsäure</i>				
Lacton	— 34,26°	— 38,07	— 33,70 ⁵⁾	— 37,46
freie Säure	— 7,67°	— 8,52	— 29,28	— 32,53
b) <i>Glyconsäure</i>				
Lacton	+ 55,9	+ 61,59	+ 18,85	+ 20,76
freie Säure	— 1,74	— 1,92	+ 11,62	+ 12,80
c) <i>Galactonsäure</i>				
Lacton	— 64,19	— 70,7	— 63,68	— 70,1
freie Säure	— 10,56	— 11,63	— 46,82	— 51,6

XXX. Ueber die Fucose, einen der Rhamnose isomeren Zucker aus dem Seetang;

von *Dr. A. Günther*¹⁾ und *B. Tollens*.

Vor einiger Zeit haben Bieler und Tollens²⁾ nachgewiesen, dass das aus *Seetang* (*Fucus*-Arten) hergestellte von Stenhouse „*Fucusol*“ genannte Product ein Gemenge von *Furfurol* und *Methylfurfurol* ist, und die Genannten haben versucht, den Stoff zu isoliren, aus welchem das *Methylfurfurol* entsteht. Sie haben einen nicht zum Krystallisiren gebrachten Syrup erhalten, welcher mit Phenylhydrazin ein bei 173° schmelzendes Hydrason lieferte, dessen Zusammensetzung andeutete, dass der Syrup einen Zucker von der Zusammensetzung der *Rhamnose*, $C_6H_{12}O_5$, enthält; aus einem solchen

⁵⁾ Nach nur 3 Tagen.

¹⁾ Auszug aus der Inaug.-Dissert. von Dr. A. Günther, Göttingen 1891. S. a. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1752, 2585.

²⁾ Diese Annalen **258**, 110. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 3062.

muss sich das *Methylfurfurol* beim Destilliren mit Säure bilden, sowie sich aus den Pentosen das Furfurol bildet:

Wir haben diese Arbeit fortgesetzt, und es ist uns gelungen, den Zucker aus dem Hydrazon zu isoliren und rein zu gewinnen.

1 kg Fucus von Helgoland wurde zuerst durch zweitägige kalte Digestion mit vierprocentiger Salzsäure und Auswaschen mit Wasser von löslichen Stoffen möglichst befreit und darauf mit dreiprocentiger Schwefelsäure 12 Stunden in einem im kochenden Wasserbade stehenden Steintopfe erhitzt.

Die durch Abpressen erhaltene, hellgelbe Flüssigkeit wurde mit Baryumcarbonat entsäuert und nach dem Filtriren im Wasserbade auf $\frac{1}{3}$ des Volums eingeeengt. Mit dem gleichen Volum 93procentigen Alkohols schied sie gummiartige Massen ab, und dies geschah noch mehr, als die abgegossene Flüssigkeit eingedampft und der Syrup mit 93procentigem Alkohol vermischt wurde. Selbst nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation und Beseitigung des stets gefällten Gummis zeigten die durch Verdunstung der alkoholischen Flüssigkeiten erhaltenen Syrupe keine Neigung zum Krystallisiren.

Aus dem Syrup wurde nach der Vorschrift von Fischer und Tafel für Rhamnose³⁾ das *Hydrazon* hergestellt, indem zwei Theile Syrup, ein Theil Wasser und ein Theil Phenylhydrazin kalt gemischt wurden. Bald erstarrte das Gemisch zu einer hellbraunen Masse. Diese wurde mit etwas Alkohol zerrührt, abgesogen, mit Aether ausgewaschen. Der jetzt bei 166—170° liegende Schmelzpunkt stieg nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol auf 170—173°.

Das *Hydrazon* wurde nun nach der Vorschrift von Fischer und Hirschberger⁴⁾ für das Mannose-Hydrazon mit concentrirter Salzsäure zerlegt.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2574.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 365.

In 72 g auf -10° C. abgekühlte Salzsäure von 1,19 specifischem Gewicht wurden 18 g Hydrazon eingerührt, worauf sich nach einigen Minuten viel salzsaures Phenylhydrazin abschied. Die allmählich auf -20° C. gekommene Masse wurde abgesogen, worauf sich im allmählich festwerdenden Filtrate noch mehr salzsaures Phenylhydrazin abschied, welches nach dem Zusatze von etwas Wasser ebenfalls abgesogen wurde.

In das jetzt klare, mit gleichem Volum Wasser vermischte Filtrat wurden allmählich 70 g Bleicarbonat eingetragen, hierauf wurde das Filtrat vom Chlorblei mit Barytwasser alkalisch gemacht und durch dreimaliges Ausschütteln mit Aether von Phenylhydrazin und färbenden Bestandtheilen möglichst befreit. Nach dem Behandeln mit Kohlensäure und Thierkohle wurde filtrirt, und das Filtrat auf die Hälfte eingedampft. Jetzt wurde es mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols und sehr wenig Aether vermischt, etwas pulverförmiges, schwefelsaures Silber hinzugebracht, stark geschüttelt, filtrirt und zum gelben Syrup eingedunstet. Aus der Lösung dieses Syrups in absolutem Alkohol fällte Aether den Zucker als weisse, amorphe Masse.

Bei einer zweiten Bereitung des Zuckers wurden $2\frac{1}{2}$ kg Fucus auf dieselbe Weise verarbeitet, nur wurde bei der Zersetzung des Hydrazons mit Salzsäure nicht in der Kältemischung abgekühlt, sondern die Temperatur bei circa $+16^{\circ}$ C. gehalten, wobei sich das salzsaure Phenylhydrazin sehr gut und schneller abschied als bei der früher angewandten, sehr niedrigen Temperatur. Silberreste haben wir mit Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit entfernt.

Der mit Aether aus den klar von etwas Salzen etc. abfiltrirten, absolut alkoholischen Lösungen zuerst amorph abgeschiedene Zucker krystallisirte sehr langsam in hübschen, mikroskopischen Nadeln.

Nach noch zweimaligem Lösen in absolutem Alkohol, dem Beseitigen geringer Absätze und Verdunsten erwies sich der langsam wieder krystallisirte Zucker als aschenfrei.

Die alkoholisch-ätherischen Flüssigkeiten lieferten ebenfalls nach dem Verdunsten allmählich Krystalle.

Mikroskopisch bildet der Zucker eine undeutlich krystallinische, in Wasser und Alkohol äusserst leicht lösliche Masse.

- I. 0,1858 g des lufttrocknen Zuckers verloren bei 65°. 0,0038 g = 2,04 pC., bei 97° noch 0,0008 g Feuchtigkeit.
- II. 0,2838 g des bei 65° getrockneten Zuckers gaben 0,4509 CO₂ und 0,1903 H₂O.
- III. 0,2920 g desselben Zuckers gaben 0,4664 CO₂ und 0,1989 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₆ H ₁₂ O ₆	I.	II.
C	43,90	43,33	43,56
H	7,82	7,45	7,57
O	48,78	—	—

Es ist hiernach der Zucker sowohl von Arabinose und Xylose als auch von den Hexa-Glycosen in der Zusammensetzung verschieden, aber mit der *Rhamnose* oder dem *Iso-dulcit* gleich zusammengesetzt. Die schwierige Abscheidung in wasserfreien Krystallen unterscheidet ihn sehr von der bekanntlich sehr leicht schöne wasserhaltige Krystalle bildenden *Rhamnose* und ebenfalls seine sonstigen Eigenschaften (s. u.), so dass er bestimmt *isomer mit der Rhamnose* und ein *neuer Zucker* ist. Wir nennen ihn einstweilen *Fucose*.

Die *Fucose* ist *sehr stark linksdrehend* und zeigt bedeutende *Multirotaion*.

1,8275 g bei 65° getrocknete, reine *Fucose* wurden in Wasser gelöst, um die Lösung zu klären mit wenig Talk und Knochenkohle geschüttelt, zu 20 ccm aufgefüllt und im 200 mm-Rohr des Schmidt und Haensch'schen Quarzkeil-Apparates polarisirt.

Aus der abgelesenen Linksdrehung von 40,12 Scalentheilen folgt $[\alpha]_D = -75,96^\circ$.

Bei einer zweiten Polarisation wurde mit etwas frisch gefälltem Thonerdehydrat geklärt und *möglichst schnell* bei

20° C. polarisirt. 1,3831 g wurden zu 20 ccm gelöst und im 200 mm-Rohr beobachtet:

Zeit nach der Lösung	Scalentheile Linksdrehung	$[\alpha]_D$
11 Minuten	— 44,7°	— 111,8°
14 „	— 42,7	— 106,8
17 „	— 40,8	— 102,0
21 „	— 39,1	— 97,8
31 „	— 36,0	— 90,0
41 „	— 33,7	— 84,3
56 „	— 32,5	— 81,3
71 „	— 31,6	— 79,0
101 „	— 31,1	— 77,8
146 „	— 30,7	— 76,8
folg. Tag	— 30,8	— 77,0

Von — 111,8° nach 11 Minuten geht also die Drehung in circa 2 Stunden bei 20° auf die constante spezifische Drehung $[\alpha]_D = -77^\circ$ herunter.

Der Schmelzpunkt dreier Portionen war etwas verschieden.

Portion I schmolz nur über Schwefelsäure getrocknet bei gegen 140°,

Portion II bei 120—128°,

Portion III schmolz vorher bei 60° getrocknet je nach der Art des Erhitzens bei 116—125° und 125—132°.

Die reine *Fucose* lieferte dasselbe bei 172—173° schmelzende *Hydrazon*, welches aus dem rohen Syrup erhalten war.

Das *Osazon* wurde erhalten, als 0,5 g *Fucose*, 1 g salzsaures Phenylhydrazin, 1,5 g essigsaures Natron, 10 ccm Wasser kalt zusammengebracht wurden. Zuerst schied sich allmählich das *Hydrazon* ab; beim Erwärmen löste sich dieses, und nach längerem Erhitzen im kochenden Wasserbade bildete sich ein gelbes, am Boden des Probirglases liegendes *Osazon* und darüber eine braune Masse. Das *Osazon* wurde herausgenommen,

gewaschen, unter Befeuchten mit Alkohol gepresst, bis es citronengelb war, und getrocknet.

Der Schmelzpunkt war 158—159°.

Auch mittelst des rohen Syrups hatten wir dies Osazon erhalten. Es schmolz nach dem Umkrystallisiren und Abpressen mit Alkohol bei 158—160°. Aus der braunen Masse erhielten wir durch Umkrystallisiren und Pressen Portionen, welche zwischen 156 und 135° schmolzen, und zwar um so niedriger, je häufiger sie wieder gelöst waren.

Die *Fucose* zeigt die allgemeinen Zuckerreactionen, sie *reducirt Fehling'sche Lösung* stark, und wird mit *Natronlauge gelb*. Mit α -*Naphtol* und Schwefelsäure giebt sie eine *violettrothe*, mit *Thymol* und Schwefelsäure eine *hellrothe* Reaction; mit dem *Phloroglucin*- und dem *Orcinreagens* giebt sie *Gelbfärbung* und keine Spectralstreifen, mit *Resorcin* und Salzsäure höchstens etwas *Gelbfärbung*.

In einem annähernden Versuche wurde je 1 ccm Fehling'scher Lösung von 6,12 mg, in einem anderen Versuche von 6,92 mg *Fucose* *reducirt*, nach diesen *annähernden* Versuchen *reducirt Fucose* schwächer als *Dextrose*.

Fucose giebt beim *Destilliren mit Salzsäure Methyl-Furfurol*. 0,3 g *Fucose* gaben hierbei ein nach *Furfurol* riechendes Destillat, welches Anilinacetatpapier nicht schön roth, sondern nach Art des *Methyl-Furfurols*⁵⁾ *gelb* färbte. Aus dem Destillate liessen sich durch eine Concentrationsdestillation mit Kochsalz Oeltröpfchen abscheiden, welche die Reactionen des *Methyl-Furfurols* zeigten, indem sie ausser der Gelbrothfärbung auf Anilinacetatpapier auch mit *Alkohol und Schwefelsäure* die von Maquenne⁶⁾ gefundene *grüne Reaction* gaben.

Die *Fucose* ist folglich ein besonderer Zucker. Sie hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5$ und die allgemeinen Eigen-

⁵⁾ Hill, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 607. S. a. Bieler und Tollens, 122.

⁶⁾ Comptes rendus **109**, 571, 607.

schaften der *Rhamnose*, unterscheidet sich aber von letzterer durch die viel schwerere Krystallisirbarkeit und zwar als Anhydrid, durch ihre sehr starke Linksdrehung, durch die Eigenschaften des Osazons und des Hydrazons⁷⁾.

Mittheilung aus dem I. chemischen Laboratorium der
Universität Leipzig.

Nachtrag zu der Abhandlung über Alkylderivate
des Hydroxylamins II.;

von *Robert Behrend* und *Ernst König*.

(Eingelaufen am 26. Mai 1892.)

In der in der Ueberschrift angeführten Abhandlung¹⁾ haben wir gezeigt, dass das 1-Benzyl-2-Nitrobenzylhydroxylamin und das 1-Nitrobenzyl-2-Benzylhydroxylamin qualitativ und quantitativ dieselben Oxydationsproducte liefern, nämlich Benzylisonitrobenzaldoxim und die Doppelverbindung dieses Körpers mit dem isomeren Nitrobenzylisobenzaldoxim. Die quantitativen Bestimmungen der Oxydationsproducte wurden in der Weise ausgeführt, dass das rohe Product, stets etwa 1,8 g, in 25 ccm 90 procentigem Alkohol gelöst und das bei 0° auskrystallisirte Benzylisonitrobenzaldoxim abfiltrirt, mit 10 ccm Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen wurde. Im Filtrat wurde durch Füllen mit Nitrobenzaldehyd und Salzsäure das Nitrobenzylisobenzaldoxim bestimmt und daraus die Menge der Doppelverbindung berechnet. In den 35 ccm Alkohol wurden stets etwa 0,78 g der Doppelverbindung gefunden.

⁷⁾ Dies ist von Stohmann und Langbein (Journ. f. pract. Chemie [2] **45**, 309 durch Messung der bei der Verbrennung dieser Zuckerarten auftretenden Wärme bestätigt worden.

¹⁾ Diese Annalen **263**, 175.