

Über das Verhalten der Eiweißspaltprodukte und einiger Zuckerarten gegen Ozon.

Von

C. Harries und K. Langheld.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.)

(Der Redaktion zugegangen am 19. März 1907.)

Die Erfahrungen, die wir bei der Untersuchung des Caseins machten, führten uns dazu, das Verhalten der Aminosäuren selbst gegen Ozon eingehend zu studieren. Dabei hat sich herausgestellt, wie wir es auch nicht anders erwarteten, daß die fetten Aminosäuren einschließlich des Serins von Ozon nicht verändert werden. Denn der eine von uns und Reichard¹⁾ haben früher gezeigt, daß sogar der Aminoacetaldehyd gegen ozonisierten Sauerstoff relativ beständig ist. Auch Asparagin, das wir auf das Verhalten seiner Säureamidgruppe hin prüften, und Guanidin, das an Stelle des uns nicht zugänglichen Arginins untersucht wurde, werden nur wenig von Ozon angegriffen.

Dagegen werden die aromatischen Eiweißspaltprodukte wie Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan unter Zerstörung des Phenylkerns und Bildung reduzierender Substanzen weitgehend verändert. Es ist uns bis jetzt noch nicht gelungen, den Spaltungsvorgang aufzuklären. Die Wirkung des Ozons ist von der Reaktion der Lösung abhängig, am stärksten in alkalischer und am schwächsten in saurer Lösung.

Die drei Diaminosäuren wie die α -Pyrrolidincarbonsäure haben wir wegen ihrer schwierigen Darstellung nicht näher untersucht. Nach den Resultaten der vorliegenden Arbeit und den früheren Erfahrungen mit Ozon dürften diese Aminosäuren vielleicht mit Ausnahme des Histidins von ozonisiertem Sauerstoff nicht angegriffen werden.

¹⁾ Vgl. C. Harries und Paul Reichard, Ber. d. Deutschen chem. Ges., Bd. XXXVII, S. 612 [1904].

Im Anschluß hieran ist auch noch das Verhalten einiger Zuckerarten untersucht worden. Die Einwirkung des Ozons auf d-Glukose ist sehr gering. Mannit wird in Mannose und Fruktose übergeführt, wie es in ähnlicher Weise Emil Fischer und Josef Hirschberger¹⁾ bei der Oxydation des genannten Alkohols mit Salpetersäure beobachteten. Dulcitol liefert bei der Ozonisation wahrscheinlich Galaktose.

Schließlich möchten wir darauf hinweisen, daß bei den vorliegenden Versuchen die Einleitungsdauer des ozonisierten Sauerstoffs weit über die bisher üblichen Zeiten ausgedehnt wurde, um zu einwandfreien Resultaten zu kommen.

Experimenteller Teil.

I. Ozonisation der fetten Eiweißspaltprodukte.

A. Glykokoll, Alanin und Leucin.

Zu der Untersuchung wurden die synthetisch gewonnenen racemischen Modifikationen des Glykokolls, Alanin und Leucin benutzt. In allen Fällen wurde je ein Gramm des zu prüfenden Körpers

1. in wässriger neutraler Lösung
2. unter Zusatz einer äquimolekularen Menge von N-Salzsäure und

3. einer äquimolekularen Menge von N-Natronlauge
8 Stunden lang ozonisiert, wobei die Gesamtflüssigkeitsmenge stets 20 ccm betrug. Nach der Ozonisation zeigten die Lösungen ein gegen vorher unverändertes Verhalten, außer daß sie geringe Spuren von Salpetersäure enthielten, die sich leicht durch Ferrosulfat und konzentrierte Schwefelsäure nachweisen ließen. Sie wurden nach genauer Neutralisation der eventuell zugegebenen Salzsäure oder Natronlauge im Vakuum eingedunstet und der Rückstand in geeigneter Weise umkrystallisiert. Es konnten regelmäßig 0,6—0,7 g wieder erhalten werden. Die Identität der zurückgewonnenen Substanzen mit den Ausgangskörpern wurde durch Vergleich ihres Verhaltens beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen wie ihrer Löslichkeitsverhältnisse festgestellt.

¹⁾ Vgl. Emil Fischer und Josef Hirschberger, Ber. der Deutsch. chem. Ges., Bd. XXI, S. 1805 (1888).

Außer den schon erwähnten geringen Spuren von Salpetersäure waren keine Oxydationsprodukte nachweisbar. Phenylhydrazinderivate konnten in keinem Fall erhalten werden.

Bei der Ozonisation einer Aufschwemmung von Leucin in Wasser wurde gegen Schluß der Ozonbehandlung eine merkliche Abnahme des ungelösten Leucins beobachtet. Nach dem Eindunsten zeigte der Rückstand eine gesteigerte Löslichkeit in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung fiel aber nach längerem Stehen unverändertes Leucin wieder aus, das vielleicht durch die geringen Mengen der gebildeten Salpetersäure zunächst gelöst gehalten wurde.

Eine wesentliche Einwirkung des Ozons auf Glykokoll, Alanin oder Leucin konnte demnach nicht festgestellt werden.

B. Serin.

Das Serin wurde nach dem Verfahren von Cramer¹⁾ dargestellt. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 4,5—5 g Serin aus 100 g Sericin. Der so gewonnenen Substanz, die in allen Fällen optisch-inaktiv war, haften hartnäckig geringe Spuren von Tyrosin an, die leicht zu Trugschlüssen über das Verhalten des Serins gegen Ozon führen können. Um für die Ozonisation ein absolut tyrosinfreies Produkt zu erhalten, wurde das Rohserin, das nach der Elementaranalyse nahezu rein war, in der 30fachen Menge kalten Wassers gelöst, filtriert und durch Eindampfen wieder zum Auskrystallisieren gebracht. Dieser Reinigungsprozeß wurde noch dreimal wiederholt. Erst dann versagte die Probe mit Millonschen Reagens. Die so erhaltene Substanz wurde unter den gleichen Bedingungen wie die einfachen Monoaminosäuren mit Ozon behandelt. Die ozonisierten Lösungen reduzierten undeutlich Fehlingsche Lösung in der Wärme und zeigten die Salpetersäurereaktion. Sie waren frei von Oxalsäure. Ein Phenylhydrazinderivat konnte außer in Spuren weder in der Kälte noch in der Wärme erhalten werden. Bleiacetat, basische Bleiacetat- oder Barythydratlösung verursachten keine Fällung, die bei Anwesenheit von Glycerinsäure, Aminomalonsäure oder verwandter Stoffe hätte

¹⁾ Vergl. Cramer, Journ. f. prakt. Chem. (1), Bd. XCVI, S. 76 (1865).

eintreten müssen. Nach Neutralisation der eventuell zugefügten Salzsäure oder Natronlauge konnte stets das Serin durch Eindunsten und Umkrystallisieren wieder rein erhalten werden. Es wurde durch sein in kaltem Alkohol schwer lösliches β -Naphtalin-sulfosäurederivat vom Schmelzpunkt 210° identifiziert.

C. Asparagin- und Glutaminsäure.

Die racemischen Formen der Asparagin- und Glutaminsäure wurden in gleicher Weise wie die Monoaminosäuren untersucht. Es wurde nur der Zusatz der N-Natronlauge auf die doppelte molekulare Menge gesteigert. Auch hier konnte das Auftreten kleiner Mengen von Salpetersäure beobachtet werden. Durch Eindunstung der Lösungen im Vakuum und Umkrystallisieren aus Wasser konnten stets 0,7 g der angewandten Substanz zurückerhalten werden. Die Glutaminsäure wurde noch durch ihr in konzentrierter Salzsäure unlösliches salzsaures Salz identifiziert. Weitere Einwirkungsprodukte konnten nicht isoliert werden.

D. Asparagin.

In neutraler Lösung war eine Einwirkung des Ozons nicht nachweisbar. Durch Eindampfen im Vakuum konnte der Körper quantitativ zurückerhalten werden. Seine Identität wurde durch den unveränderten Zersetzungspunkt von 214° festgestellt. Eben-sowenig wurde das Asparagin in salzsaurer Lösung angegriffen. Nach dem Entfernen der Salzsäure durch Silbersulfat und der Schwefelsäure durch Baryt konnten 0,9 g von 1 g Ausgangs-substanz durch Eindampfen wieder gewonnen werden.

In alkalischer Lösung wird bei der Ozonisation wahr-scheinlich etwas Asparaginsäure gebildet. Jedenfalls entsteht beim Versetzen der oxydierten Flüssigkeit mit Barythydrat als-bald ein geringer Niederschlag, der als das schwerlösliche Baryumsalz der inaktiven Asparaginsäure anzusprechen sein dürfte. Um einen Einblick über die quantitative Seite des Vor-gangs zu gewinnen, wurden 0,78 g Asparagin in 20 ccm H_2O unter Zusatz der äquivalenten Menge n-Natronlauge gelöst und 10 Stunden lang oxydiert. Die Flüssigkeit wurde alsdann im Vakuum eingedunstet und der Rückstand 5 Stunden lang mit

konzentrierter Salzsäure zur Aufspaltung des noch vorhandenen Asparagins gekocht. Zu der Reaktionsmasse wurde alsdann überschüssige Natronlauge gegeben und das freie Ammoniak in $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure durch Kochen übergetrieben. Es waren 75 ccm $\frac{1}{10}$ n- H_2SO_4 vorgelegt, nicht neutralisiert wurden 21.6 ccm, mithin verbraucht 53,4 ccm. Theoretisch werden 61,4 ccm verlangt. Es wurden also nur ca. 13% des Asparagins durch die Ozonisation zerstört, was bei der sehr langen Oxydationsdauer nicht als bedeutend bezeichnet werden kann.

E. Guanidin.

1 g Guanidinchlorhydrat wurde in 30 ccm Wasser gelöst 8 Stunden lang ozonisiert. Die Flüssigkeit zeigte nach der Unterbrechung des Ozonstroms die gleichen Eigenschaften wie vorher, auch Salpetersäure war nicht nachweisbar. Beim Eindampfen im Vakuum hinterblieb ein krystallinischer Rückstand im Gewicht von 0,9 g, der nach den Löslichkeitsverhältnissen unverändertes Guanidinchlorhydrat war. Er wurde in Wasser gelöst, mit Silbernitrat versetzt und das Chlorsilber abfiltriert. Das Filtrat gab mit Mercurinitratlösung keinen Niederschlag, was die Abwesenheit von Harnstoff dartut. Der Nachweis von Harnstoff neben salzsaurem Guanidin durch Mercurinitrat nach voraufgehender Fällung der Salzsäure durch Silbernitrat (nicht Silberoxyd) wurde durch verschiedene blinde Versuche als empfindlich und eindeutig bestätigt.

1 g salzsaures Guanidin wurde unter Zusatz der $1\frac{1}{2}$ fachen molekularen Menge n-Natronlauge bei gleichen Bedingungen wie vorher untersucht. Die oxydierte Lösung zeigte die Salpetersäurereaktion. Die Lösungen wurden nach Zugabe überschüssiger Salzsäure unter vermindertem Druck eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung eingedunstet. Die zurückbleibende weiße krystallinische Masse wurde in der oben angegebenen Weise auf Harnstoff untersucht. Es konnte nur die Bildung kleiner Mengen dieser Substanz auf diese Weise dargetan werden. Die Stickstoffdoppelbindung ist demnach gegen Ozon sehr beständig.

Dieser Befund wie die Auffindung des Arginins unter den

Abbauprodukten des durch Ozon gespaltenen Caseins dürfte auf die Beständigkeit dieser Diaminosäure gegen Ozon schließen lassen.

II. Ozonisation der aromatischen Spaltprodukte.

A. Phenylalanin.

Das Phenylalanin wurde nach dem Verfahren von Emil Fischer¹⁾ aus Benzylmalonsäure dargestellt. Es wurde als salzsaures Salz, Natriumsalz und in wässriger Aufschlemmung ozonisiert. Die alkalische und neutrale Lösung färbte sich dabei alsbald unter starker Nebelbildung dunkelbraun, während die saure wasserklar blieb. Die Oxydationsdauer betrug in allen Fällen bei 1 g angewendeter Substanz 8 Stunden. Erst nach so langer Einwirkung des Ozons verlor die Lösung des Natriumsalzes ihre Braunfärbung. Die oxydierten Flüssigkeiten wurden beim Stehen alle bald dunkelbraun, reduzierten ammoniakalische Silberlösung direkt und Fehlingsche Lösung in der Wärme. Oxalsäure konnte in keinem Falle gefunden werden. Salpetersäure war in Spuren vorhanden. Die Lösungen gaben mit Barythydrat, Bleiacetat und basischem Bleiacetat Fällungen. Aus der sauren Lösung war die Salzsäure vor diesen Proben durch Silberoxyd entfernt worden. Beim Eindampfen der Lösungen im Vakuum hinterblieben dunkle braune Substanzen, aus denen einheitliche Körper nicht zu gewinnen waren. Bei Zusatz von essigsauerm Phenylhydrazin zu den Lösungen schied sich in der Kälte ein osazonartiges Produkt aus, das in allen bekannten Lösungsmitteln außer Eisessig, der es zersetzte, schwer löslich war. Es wurde auch von verdünnter Natronlauge gelöst und durch Säuren wieder abgeschieden. Da es nicht umkrystallisiert werden konnte, waren einwandfreie Analysen nicht zu erhalten. Der Zersetzungspunkt lag zwischen 175 und 200°.

B. Tyrosin.

Das Tyrosin wurde anfänglich als Nebenprodukt bei der Darstellung des Serins in einer Ausbeute von 4% berechnet

¹⁾ Vgl. Emil Fischer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXXVII, S. 3062 (1904).

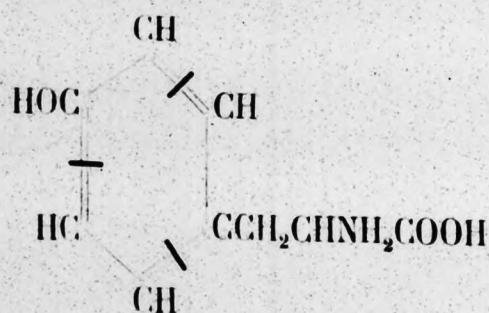
auf das angewandte Sericin gewonnen. Später wurde es durch Zerlegung des Seidenfibroins mit 25% Schwefelsäure dargestellt. In diesem Falle ergaben 100 g Ausgangsmaterial ca. 8 g Tyrosin. Zur Prüfung seines Verhaltens gegen Ozon wurde der Körper in wässriger Lösung unter Zusatz von

1. der äquimolekularen Menge von n-Salzsäure,
2. der äquimolekularen Menge von n-Natronlauge,
3. der doppelstmolekularen Menge n-Natronlauge

bei 40 ccm Gesamtflüssigkeit pro Gramm ozonisiert. Die salzsaure Flüssigkeit zeigt während des Einleitens außer dem allmählichen Verschwinden des zunächst unvollständig gelösten Tyrosins keine Veränderung. Dagegen färben sich die alkalischen Lösungen sofort unter starker Nebelbildung dunkelbraun. Ist in der reagierenden Masse nur die äquimolekulare Menge Natronlauge vorhanden, verschwindet die Braunfärbung nach kurzer Zeit unter gleichzeitigem Aufhören der Nebel. Bei Anwesenheit der doppelstmolekularen Quantität Lauge wird die Flüssigkeit erst nach vielstündigem Einwirken des Ozons (8 Stunden bei Oxydierung von 1 g) wieder klar und farblos. Hier äußert sich auch die oxydierende Wirkung des Ozons am stärksten, denn nur unter diesen Bedingungen entstehen bei der Ozonisation beträchtliche Mengen von Oxalsäure (0,2 g pro 1 g Tyrosin), die sonst nur in kleinsten Quantitäten gebildet wird. Im übrigen zeigen die verschiedenen Lösungen gleiches Verhalten und dieselben Reaktionen. Sie geben nicht mehr die Millonsche Probe, färben sich nach der Unterbrechung der Ozonisation alle bald braun, reduzieren ammoniakalische Silbernitratlösung direkt und Fehlingsche Lösung in der Wärme. Sie geben mit Barythydrat-, Bleiacetat- und basischer Bleiacetatlösung Fällungen, von denen die letztere alle vorhandenen Spaltprodukte niederschlägt. Aus der sauren Lösung war vor diesen Proben die Salzsäure durch Silberoxyd entfernt worden. Beim Eindunsten der Lösungen nach vorhergehender Neutralisation der zugesetzten Salzsäure oder Natronlauge hinterblieb ein dunkel gefärbter, in Äther unlöslicher, in Alkohol teilweise löslicher, amorpher Rückstand, aus dem aber einheitliche Körper nicht

isoliert werden konnten. Die so gewonnenen Spaltprodukte von 2 g in saurer Lösung ozonisiertem Tyrosin wurden mit Alkali geschmolzen, um klarzustellen, ob wirklich eine Aufspaltung des Benzolkernes bei der Ozonisation eintritt. Die angesäuerte Lösung der Schmelze wurde ausgeäthert und der Äther verdampft. Die zurückbleibenden Spuren wurden mit Ferrichlorid auf die Anwesenheit von etwa aus den Oxydationsprodukten des Tyrosins gebildeten Phenolen ergebnislos geprüft, was die Zerlegung des Ringes bei der Ozonisation sicher erweist. Aus allen Lösungen fällt auf Zugabe von essigsauerm Phenylhydrazin ein dunkelbrauner, in Wasser schwer löslicher Körper in einer Menge von 0,1 bis 0,2 g pro Gramm Tyrosin aus. Dieses Phenylhydrazinderivat ist in allen bekannten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig, der es aber zersetzt, unlöslich. Es wird von verdünnten Laugen aufgenommen und durch Säuren wieder gefällt. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, dasselbe in einwandfreier Form zur Analyse zu bringen. Der Zersetzungspunkt schwankt zwischen 180 und 205°. Dieser Körper gleicht in seinen Eigenschaften dem beim Phenylalanin in ähnlicher Weise erhaltenen Phenylhydrazinderivat außerordentlich. Es wird dadurch wahrscheinlich, daß die Spaltung bei beiden Substanzen im gleichen Sinne erfolgt.

Aus diesen Beobachtungen folgt für die Aufspaltung des Benzolkernes, daß sie nicht in einer einfachen Spaltung der im Ringe vorhandenen drei Doppelbindungen bestehen kann.



Denn in diesem Falle würden Glyoxal und Glyoxylsäure als primäre Spaltprodukte auftreten, die entweder eine Reduktion Fehlingscher Lösung bereits in der Kälte bewirken oder bei völliger Oxydation zu Säure große Mengen von Oxalsäure (1 g für das Gramm Tyrosin) liefern müßten.

C. Tryptophan.

Das Tryptophan wurde nach dem Verfahren von Hopkins und Cole¹⁾ aus Casein in einer Ausbeute von 1% erhalten. Es wurde unter den gleichen Bedingungen wie das Phenylalanin oxydiert. Sämtliche Lösungen färbten sich bei Ozonisation dunkel, die neutralen und die alkalischen unter Nebelbildung. Die mit Ozon behandelten Flüssigkeiten gaben keine Blaufärbung mit Glyoxylsäure und konzentrierter Schwefelsäure mehr. Sie waren frei von Oxalsäure, reduzierten Fehlingsche Lösung in der Kälte und gaben Fällungen mit Barythydrat, Bleiacetat und basischem Bleiacetat. Beim Kochen mit Natronlauge entwich Ammoniak. Das in der Kälte ausfallende Phenylhydrazinderivat ist teilweise in verdünnten Alkalien löslich und durch Säuren fällbar. Der Schmelzpunkt des unlöslichen Teils schwankt zwischen 160 und 170°, der des löslichen zwischen 180 und 200°. Einheitliche Körper konnten nicht isoliert werden.

III. Ozonisation von Zuckerarten.

A. Traubenzucker.

6 g d-Glukose wurden in 100 ccm Wasser gelöst und 24 Stunden lang der Einwirkung des Ozons ausgesetzt. Die ozonisierte Flüssigkeit reduzierte Fehlingsche Lösung in der Kälte und gab eine schwache Wasserstoffsuperoxydreaktion. Bei Eintragung von 12 g in 50% Essigsäure gelösten Phenylhydrazins trat sofort in der Kälte die Abscheidung eines hellgelben Körpers ein. Nach viertelstündigem Stehen in Kältemischung wurde filtriert und die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert. Sie bestand aus kleinen gelben gut ausgebildeten Nadelchen vom Zersetzungspunkt 192°, der sich auch nach zweimaligem Umkrystallisieren nicht änderte. Die Ausbeute betrug nur 0,4 g aus 6 g Glukose. Zwei Analysen ergaben:

1. Substanz: 0,1245 g; CO₂: 0,2727 g; H₂O: 0,0730 g.

N-Bestimmung: Substanz: 0,1315 g = 17,9 ccm N bei 21°
und 763 mm Druck.

¹⁾ Vgl. Hopkins und Cole, Journal of Physiol., Bd. XXVII, S. 418 (1901), und XXIX, S. 451 (1903).

2. Substanz: 0,1216 g; CO₂: 0,2661 g; H₂O: 0,0741 g.

N-Bestimmung: Substanz: 0,1172 g = 15,6 ccm N bei 25
und 770 mm Druck.

1. C = 59,74%; H = 6,55%; N = 15,56%

2. C = 59,68%; H = 6,81%; N = 15,05%

Theorie für Glukosazon:

C = 60,33%; H = 6,14%; N = 15,65%

Die erhaltenen Mengen der Substanz waren zu klein, um eine genaue Untersuchung derselben durchführen zu können. Die mit dem Glukosazon fast übereinstimmenden Analysen lassen für den Verlauf der Oxydation nur zwei Möglichkeiten offen, nämlich entweder die Bildung von Glukoson oder des fast gleich zusammengesetzten bisher unbekanntem Dialdehyds. Auf den letzteren würde die Beobachtung hinweisen, daß Fehlingsche Lösung bereits in der Kälte reduziert wird.

Wurde die ozonisierte filtrierte Lösung zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so schieden sich reichliche Quantitäten von Glukosazon aus. Die erhaltene Menge betrug 65% des theoretisch aus dem angewandten Traubenzucker zu gewinnenden Osazons. Dasselbe zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 205°, der auch in der Literatur für d-Glukosazon angegeben wird.

B. Mannit.

3 g Mannit wurden in 60 ccm Wasser gelöst und 10 Stunden lang ozonisiert. Die Flüssigkeit reduzierte alsdann Fehlingsche Lösung und zeigte schwache Wasserstoffperoxydreaktion. Bei Zugabe von essigsaurem Phenylhydrazin fiel sofort ein gelber Körper aus. Nach halbstündigem Stehen wurde filtriert und die Substanz aus Wasser umkrystallisiert. Sie schmolz bei 195° unter Zersetzung. Es wurden 0,5 g aus 3 g Mannit erhalten. Nach den Löslichkeitsverhältnissen der Bildung und dem Zersetzungspunkt von 196°, wie seinem starken Reduktionsvermögen Fehlingscher Lösung in der Wärme gegenüber kann es sich hier nur um Mannosephenylhydrazon handeln. Emil Fischer¹⁾ gibt an, daß der Zersetz-

¹⁾ Vgl. Emil Fischer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XX. S. 832 (1887).

ungspunkt des Mannosephenylhydrazons zwischen 195 und 200° liegt. Diese Ansicht wird noch dadurch bestätigt, daß die Substanz, genau wie es Emil Fischer und Josef Hirschberger¹⁾ beschreiben, in der vierfachen Menge konzentrierter Salzsäure gelöst sich leicht unter Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin spaltet. Beim Erwärmen der restierenden ozonisierten Lösung schieden sich noch 0,6 g einer Substanz aus, die durch den Schmelzpunkt von 205° als Glukosazon erkannt wurde.

Dieses Glukosazon kann dem Ausgangsmaterial nach nur von durch die Ozonisation gebildeter Fruktose herrühren. Die Oxydation mit Ozon verläuft hier in der gleichen Weise, wie es zuerst Dafert²⁾ und später auch Emil Fischer und Hirschberger³⁾ bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Mannit beobachteten, nämlich unter Bildung von Mannose und Fruktose.

Ozonisation von Dulcit.

3 g Dulcit wurden unter den gleichen Bedingungen wie der Mannit untersucht. Die mit Ozon behandelte Flüssigkeit reduzierte Fehlingsche Lösung in der Kälte und gab eine schwache Reaktion auf H_2O_2 . Bei Zugabe von essigsauerm Phenylhydrazin blieb die Flüssigkeit zunächst klar. Beim Erwärmen schied sich ein Osazon aus, das, aus Alkohol umkrystallisiert, sich bei 190° zersetzte. Es war außer in Alkohol in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich. Nach dem Schmelzpunkt dürfte es vielleicht als Galaktosazon anzusprechen sein. Emil Fischer⁴⁾ gibt als Schmelzpunkt des Galaktosazons bei schnellem Erhitzen 193 bis 194° unter Gasentwicklung an.

¹⁾ Emil Fischer und Josef Hirschberger, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXI, S. 1805 (1888) und Bd. XXII, S. 1156 (1889).

²⁾ Vgl. Dafert, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XVII, S. 227 (1884).

³⁾ Vgl. loc. cit.

⁴⁾ Vgl. Emil Fischer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XX, S. 826 (1887).