

69. Ferd. Tiemann: Einiges über den Abbau von salzsaurem Glucosamin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXXIII; vorgetragen vom Verfasser.]

Mit dem Namen »salzsaures Glucosamin« hat G. Ledderhose¹⁾ die schön krystallisirte, von ihm zuerst im chemisch reinen Zustande dargestellte Substanz bezeichnet, welche bei dem Kochen von Chitin mit concentrirter Salzsäure entsteht. Der Kohlenstoffgehalt des Chitins, des bekannten, von Odier²⁾ in den Flügeln der Käfer aufgefundenen Körpers, aus welchem die Hauptmasse der knochen- resp. hornähnlichen Organe der Coleopteren und Crustaceen besteht und der bezüglich der Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien nur mit der Cellulose verglichen werden kann, erscheint zum weitaus grössten Theil (nach E. Sundwick³⁾ bis zu 92 pCt.) in dem daraus gebildeten, salzsauren Glucosamin wieder; ausser diesem werden nur sehr kleine Mengen aliphatischer Säuren, wie Essigsäure und Buttersäure, bei dem Erhitzen von Chitin mit concentrirter Salzsäure gebildet. Da die genannten organischen Säuren bei lang andauernder Einwirkung starker chemischer Agentien aus den verschiedenartigsten Kohlenhydraten entstehen, erscheint es durchaus ungewiss, ob man sie als Spaltungsproducte des Chitins in eine Linie mit dem salzsauren Glucosamin stellen darf, oder ob dieselben nicht vielmehr Producte einer secundären Zersetzung des letzteren sind. Möglich ist es immerhin, dass das Glucosamin zu dem Chitin in einer ähnlichen Beziehung wie Glucose zu Cellulose steht. Die Resultate der Elementaranalysen, welche man bislang mit dem Chitin angestellt hat, können keinesfalls gegen eine derartige Auffassung geltend gemacht werden, da das Chitin eine amorphe, schwer von Beimengungen völlig zu reinigende Substanz ist, welche mithin keinerlei Garantien für chemische Reinheit bietet. Da als Umwandlungsproduct des Chitins bis jetzt nur das salzsaure Glucosamin und von diesem wiederum ausser seinen physikalischen Eigenschaften nur einige Producte einer weit fortgeschrittenen Zersetzung (Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure, Ammoniak u. s. w.) mit Sicherheit bekannt sind, so müssen nach meinem Dafürhalten alle Speculationen, welche von verschiedenen Seiten über die Formel, resp. Molekulargrösse des Chitins gemacht worden sind, von einem rein chemischen Standpunkte aus betrachtet, zur Zeit noch als absolut gegenstandslose bezeichnet werden.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1200.

²⁾ Berzelius, Jahresh. 4, 247.

³⁾ Hoppe-Seyler, Zeitschrift für physiologische Chemie 1881, V, 289.

Die Eigenschaften des salzsauren Glucosamins hat G. Ledderhose durch mehrere mit grosser Sorgfalt ausgeführte Untersuchungen¹⁾ genau gekennzeichnet. Der genannte Autor hat gezeigt, dass die im reinen Zustande glasglänzenden Krystalle der Verbindung dem monosymmetrischen Systeme angehören, dass die Substanz durch Alkalien in ähnlicher Weise wie Traubenzucker zersetzt wird, und zumal dass daraus bei Einwirkung concentrirter Natroulauge Milchsäure und Brenzcatechin entstehen, wie dies früher schon von Hoppe-Seyler für den Traubenzucker nachgewiesen worden ist. G. Ledderhose hat weiter dargethan, dass salzsaures Glucosamin ebenso reducirend wie Traubenzucker auf Fehling'sche Lösung einwirkt, dass wässrige Lösungen von salzsaurem Glucosamin die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach rechts drehen und durch Fermente nicht in Gährung versetzt werden.

Der nämliche Autor giebt an, aus dem salzsauren Glucosamin durch Umsetzung mit Silbernitrat resp. Silbersulfat das Nitrat resp. Sulfat des Glucosamins, durch Wechselzersetzung mit Kaliumacetat das Acetat dieser Base und durch Zersetzung des Sulfats mit Bariumhydrat das freie Glucosamin, sämmtlich in deutlichen Krystallen erhalten zu haben. G. Ledderhose hat schliesslich nachgewiesen, dass bei dem Erwärmen von salzsaurem Glucosamin mit Silber- bzw. Kaliumnitrit Stickstoff entwickelt wird, und hat durch Messen des bei dieser Reaction gebildeten Stickstoffs festgestellt, dass die Zersetzung nach der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}\Pi_2, \text{HCl} + \text{KaNO}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{KaCl}$$

erfolgt.

Er hat den dabei entstehenden, voraussichtlich nach der Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ zusammengesetzten, zuckerartigen Körper nur in Form eines Syrups erhalten und gezeigt, dass derselbe die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach rechts dreht, auf Fehling'sche Lösung reducirend einwirkt, aber durch Hefe ebensowenig wie das salzsaure Glucosamin in Gährung versetzt werden kann.

Besonders die letzteren, auf die Darstellung von Derivaten des salzsauren Glucosamins bezüglichen Versuche sind im Laboratorium meines Freundes, des Professors E. Baumann, ausgeführt worden und bin ich daselbst häufig Zeuge der grossen darauf verwandten Mühe gewesen.

Trotz derselben, ist es Herrn Ledderhose nicht gelungen, die erwähnten Abkömmlinge des salzsauren Glucosamins in einen für die Analyse geeigneten Zustand zu bringen und sie so mit Sicherheit als die

¹⁾ Hoppe-Seyler, Zeitschrift für physiologische Chemie, 1878/1879, II, 213, IV, 139.

Verbindungen zu charakterisiren, als welche sie nach den bei ihrer Darstellung innegehaltenen Bedingungen erscheinen.

Die leicht eintretende Bildung von Ammoniak bei dem Erhitzen des salzsauren Glucosamins mit Alkalien und noch mehr das erwähnte Verhalten desselben gegen salpetrigsaures Kalium machen es unzweifelhaft, dass in dem Glucosamin ein Ammoniakrest NH_2 vorkommt, und die Formel: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5(\text{NH}_2)$ lässt diesen Körper als ein Kohlenhydrat erscheinen, in welchem ein Wasserrest durch einen Ammoniakrest ersetzt ist. Die Substanz würde danach ein intermediäres Product zwischen den Kohlenhydraten und den stickstoffhaltigen organischen Bestandtheilen der Lebewesen sein.

Schon dieser Umstand macht den fraglichen Körper zu einem besonders beachtenswerthen.

Von der Ueberzeugung geleitet, dass es schliesslich gelingen müsse, einer Verbindung, welche durch so grosse Krystallisationsfähigkeit wie das salzsaure Glucosamin ausgezeichnet ist, noch interessantere Seiten abzugewinnen, und in der Hoffnung, dass man durch ein fortgesetztes Studium dieser Substanz vielleicht dahin gelangen könne, die Ursache der Verschiedenheiten der Kohlenhydrate von gleicher procentischer Zusammensetzung etwas weiter aufzuklären, habe ich nach Vereinbarung mit meinem Freunde, Herrn E. Baumann, die Untersuchung des salzsauren Glucosamins seit mehreren Jahren aufgenommen.

Salzsaures Glucosamin, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5$, HCl .

Das geeigneteste Rohmaterial für das salzsaure Glucosamin sind die Panzer und Scheeren der Hummer. Die Darstellung der betreffenden Verbindung aus denselben gestaltet sich zu der denkbar einfachsten chemischen Operation. Man hat nur nöthig, die sorgfältig von Fleisctheilen befreiten Hummer-Scheeren und Panzer so lange bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Salzsäure auszuziehen, als von diesem Lösungsmittel mineralische Bestandtheile noch aufgenommen werden. Die dadurch weich und durchscheinend gewordenen Organe werden in concentrirter Salzsäure bei Siedehitze gelöst. Die Lösung verdünnt man mit Wasser, verjagt die überschüssige Säure durch Verdampfen, filtrirt nach einiger Zeit von ausgeschiedenen, schwarzen Zersetzungsproducten ab, kocht mit Thierkohle und bringt die davon getrennte, völlig farblose Flüssigkeit zur Krystallisation. Die letzten Krystallisationen enthalten meist etwas Gyps, der von den Chitinmassen mit grosser Hartnäckigkeit zurückgehalten wird und sich in diesem Falle in sehr schönen, feinen Nadeln abscheidet. Man hat sich daher bei jeder Krystallisation von der gänzlichen Abwesenheit von Schwefelsäure und der völligen Verbrennbarkeit durch besondere Versuche zu überzeugen, umso mehr, als ein Gypsgelalt, wie ich im Folgenden zeigen werde, leicht zu irr-

thümlichen Interpretationen der bei der Darstellung von Derivaten des Glucosamins eintretenden Erscheinungen Veranlassung geben kann.

Auf dem angegebenen Wege lässt sich das salzsaure Glucosamin unschwer kiloweise bereiten.

Die procentische Zusammensetzung des salzsauren Glucosamins habe ich genau ebenso wie G. Ledderhose gefunden.

Elementaranalyse:

	Theorie		I.	II.	III.	
C ₆	72	33.41	33.42	—	—	pCt.
H ₁₄	14	6.48	6.82	—	—	»
N	14	6.48	—	6.65	—	»
O ₅	80	37.16	—	—	—	»
Cl	35.5	16.47	—	—	16.52	»
	215.5	100.00.				

Bei dem Studium der nächsten Derivate des salzsauren Glucosamins, d. h. bei den Versuchen, aus dieser Substanz durch Umsetzung mit den bezüglichen Silbersalzen das Sulfat, Nitrat, Acetat, Benzoat u. s. f., des Glucosamins, sowie aus dem Sulfat mit Bariumhydrat die freie Base darzustellen, bin ich zunächst nicht wesentlich glücklicher als G. Ledderhose gewesen. Ob die Umsetzung in stark verdünnten oder concentrirteren Lösungen und bei höherer oder niederer Temperatur geschah, ob das Eindampfen der Lösungen auf dem Wasserbade oder bei nur 20 mm Druck in einem Vacuumapparat bewerkstelligt wurde, ob die Lösungen vorher dialysirt waren oder nicht, immer wurden die bezüglichen Salze resp. die freie Base zuletzt in Gestalt von Syrupen erhalten, aus denen sich nach längerer Zeit vereinzelte Nadeln oder andere Krystallaggregate ausschieden. Durch Verarbeiten sehr grosser Mengen von salzsaurem Glucosamin wurde schliesslich die Isolirung der erwähnten Krystalle ermöglicht. Dieselben haben sich dabei aber immer entweder als unverändertes, den Zersetzungen entgangenes, salzsaures Glucosamin oder als Gyps, herrührend von einem äusserst geringen Gypsgehalt des verarbeiteten salzsauren Glucosamins erwiesen.

Jetzt endlich, nach länger als einem Jahre, sind die aus ganz reinem salzsauren Glucosamin hergestellten bezüglichen Präparate unter absolutem Alkohol zum Theil zu krystallinischen Massen erstarrt, welche demnächst weiter untersucht werden sollen.

Das freie Glucosamin habe ich auch durch Kochen des salzsauren Glucosamins mit Ammoniak, Eindampfen der Lösungen im Vacuumapparat, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit absolutem Aether wiederholt darzustellen versucht, dabei auch krystallinische, an der Luft allerdings nur wenig

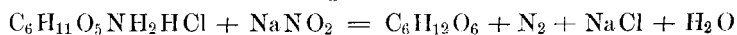
beständige, weisse Massen erhalten, welche sich aber immer noch salmiakhaltig erwiesen.

Was mich zweifelhaft macht, ob freies Glucosamin sich wirklich in den erwähnten krystallinischen Massen vorfindet, ist die Beobachtung, dass weder durch Zusammenbringen der krystallinischen Flocken mit Salzsäure, noch durch Eindampfen einer stark verdünnten wässerigen Lösung von Glucosamin mit Chlorwasserstoffsäure irgendwie erhebliche Mengen von salzsaurem Glucosamin zurück zu gewinnen waren. Die zu diesem Versuche benutzte wässerige Glucosaminlösung habe ich durch Zersetzen von salzsaurem Glucosamin mit Silbersulfat und Ausfällen der Schwefelsäure mit der genau äquivalenten Menge Bariumhydrat hergestellt.

Auch das bromwasserstoffsäure und jodwasserstoffsäure Glucosamin haben bis jetzt nicht durch Umsetzung der salzsauren Verbindung mit Bromkalium resp. Jodkalium erhalten werden können, und es sind daher Versuche in Angriff genommen worden, um zu diesen Salzen durch directe Einwirkung concentrirter Bromwasserstoffsäure bezw. Jodwasserstoffsäure auf Chitin zu gelangen.

Fast scheint es demnach, als ob das salzsaure Glucosamin bei allen bisher angestellten Versuchen, es in Freiheit zu setzen resp. in die Salze anderer Säuren überzuführen, tiefergreifende Veränderungen erlitten hat.

Meine Versuche, den Ammoniakrest des Glucosamins durch den Wasserrest zu ersetzen, um so daraus einen zuckerartigen Körper von der Formel $C_6H_{12}O_6$ zu gewinnen, haben ebenfalls kein völlig befriedigendes Ergebniss geliefert. Ich habe in Uebereinstimmung mit Ledderhose constatirt, dass genau die nach der Gleichung:



erforderliche Menge Stickstoff entwickelt wird, wenn man die Zersetzung unter Anwendung überschüssigen Natriumnitrits in einem Apparat ausführt, wie ich¹⁾ ihn früher für die Bestimmung der Salpetersäure in der Form von Sticcoxyd angegeben habe. Man kann die Luft aus dem Apparat durch Wasserdampf oder Kohlensäure verdrängen und bekommt in beiden Fällen genau dieselben Resultate.

Wenn man die Zersetzung mit äquivalenten Mengen von Silber-Natrium- oder Bariumnitrit ausführt, die stark verdünnte Lösung im Vacuumapparat einengt, die concentrirte Lösung dialysirt, danach bei stark vermindertem Druck weiter eindampft, so gelangt man schliesslich zu einem nahezu farblosen Syrup. Wenn man denselben in absolutem Alkohol aufnimmt und diese Lösung mit absolutem Aether fällt, so scheidet sich ein Körper in weissen Flocken ab, welcher

¹⁾ Diese Berichte VI, 1042.

jedoch bis jetzt nicht in eine an der Luft beständige Form zu bringen war und stets auch noch einen geringen Stickstoffgehalt zeigte. Ich habe mich mit Herrn C. Scheibler behufs weiterer Untersuchung dieser vermuthlich zuckerartigen Substanz vereinigt. Wir haben in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Ledderhose's gefunden, dass wässerige Lösungen des erwähnten Körpers die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach rechts drehen, stark reducirend auf Fehling'sche Lösung einwirken und durch Hefe nicht in Gährung versetzt werden. Es ist uns aber bislang auf keine Weise gelungen, die Verbindung in deutlichen Krystallen, bezw. in einer für die Analyse geeigneten Form zu gewinnen.

Die Entscheidung der Frage, ob die negativen Resultate der Gährungsversuche durch einen, in der von uns untersuchten Verbindung in kleiner Menge noch vorkommenden, stickstoffhaltigen Körper bedingt werden, muss ebenfalls späteren Experimenten vorbehalten bleiben.

Die erwähnten Misserfolge, welche auch ich bei dem Studium der nächsten Derivate des Glucosamins zu verzeichnen gehabt, haben mich vor längerer Zeit bestimmt, von dem weiteren Verfolgen der bezüglichen Versuche zunächst abzusehen und alsbald die Untersuchung derjenigen Verbindungen in Angriff zu nehmen, welche aus dem salzsauren Glucosamin durch etwas weiter fortgeschrittene Zersetzungen entstehen.

Einwirkung von Salpetersäure auf salzsaures Glucosamin.

Wenn man gepulvertes, salzsaures Glucosamin mit soviel Salpetersäure von 1.2 Volumgewicht versetzt, als zur Auflösung desselben bei 30—40° erforderlich ist, und die entstandene Lösung, namentlich, sobald sie dickflüssig wird, unter andauerndem Umrühren eindampft, indem man die Vorsicht gebraucht, die Schale vom Wasserbade zu entfernen, wenn die Entwicklung rother Dämpfe zu stürmisch erfolgt, so erhält man schliesslich als Rückstand eine weisse, zähe Masse vom Aussehen des Traganthgummis. Es befinden sich darin grössere Mengen von Oxalsäure, wenn die Oxydation zu heftig verlaufen ist. Bei genügend sorgsamem Operiren gelingt es, die Bildung dieser Säure fast vollständig zu vermeiden.

Die zähe Masse wird in Wasser gelöst und die wässerige Lösung mit gefällttem Calciumcarbonat gekocht. Etwa vorhandene Oxalsäure wird dadurch als unlösliches Calciumoxalat abgeschieden. Die von diesem und überschüssigem Calciumcarbonat abfiltrirte, gelb gefärbte Flüssigkeit ist durch Thierkohle unschwer zu entfärben. Aus der farblosen Lösung fällt auf Zusatz von Alkohol ein voluminöses, allmählich krystallinisch werdendes Calciumsalz. Anfangs gelang es nur äusserst schwierig, durch wiederholtes Auflösen in Wasser und

Wiederfällen mit Alkohol das Calciumsalz in an der Luft beständiger Form zu erhalten. Ganz gleich geleitete Operationen lieferten das eine Mal durchaus luftbeständige Producte, ein anderes Mal aber Calciumsalze, welche unter scheinbar den nämlichen Bedingungen ohne jede äussere Veranlassung häufig schon im Exsiccator und noch öfters zerslossen, wenn man versuchte, die letzten Reste hygroskopischer Feuchtigkeit durch Steigerung der Temperatur auf 60 bis 100° auszutreiben. Jemehr man aber lernte, die Oxydation des salzsauren Glucosamins richtig zu handhaben, desto beständiger erwies sich auch das aus dem Oxydationsproduct dargestellte Calciumsalz. Schliesslich gelang es sogar, dasselbe durch directes Eindampfen der mit Thierkohle entfärbten, wässrigen Lösung in spitzigen Krystallen zu erhalten.

Das krystallisirte Calciumsalz ist allerdings dem Anschein nach in Wasser schwieriger löslich als das durch Alkohol gefällte Salz. Beide sind aber, wie weitere Versuche gezeigt haben, völlig identische Verbindungen.

Die Elementaranalyse des bezüglichen Calciumsalzes hat zu folgenden Werthen geführt:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C ₆	72	29.03	29.05	—	—	—
H ₈	8	3.23	3.74	—	—	—
O ₈	128	51.61	—	—	—	—
Ca	40	16.13	—	16.02	16.22	16.00
	248	100.00				

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich ist, hat das fragliche Calciumsalz die Zusammensetzung des zuckersauren, bzw. schleimsauren Calciums. Es wurde daher alsbald zur Abscheidung der Säure aus dem Calciumsalz geschritten.

Isosuckersäure, C₆H₁₀O₈.

Die Darstellung der freien Säure gelingt zumal bei Anwendung des krystallisirten Calciumsalzes leicht. Man löst dasselbe zu dem Ende in Wasser und versetzt die wässrige Lösung mit der genau äquivalenten Menge von Oxalsäure. Durch Eindampfen der vom Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit wird die Säure alsbald in schönen, weissen, rhombischen Krystallen gewonnen, welche kein Krystallwasser enthalten, bei 185° schmelzen und, stärker erhitzt, sich zersetzen. Die Verbindung ist leicht in Wasser sowie in Alkohol löslich, wird aber von Aether schwieriger aufgenommen. Ihre wässrige Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrabes nach rechts.

Die bei dem Verbrennen der Säure erhaltenen Resultate bestätigen die Formel C₆H₁₀O₈.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₆	72	34.29	34.39	34.31
H ₁₀	10	4.76	4.99	4.89
O ₈	128	60.95	—	—
	210	100.00		

Um die genaue Charakterisirung der aus dem salzsauren Glucosamin dargestellten Säure zu erleichtern, habe ich grössere Mengen der gleichzusammengesetzten Verbindungen: Zuckersäure und Schleimsäure, bereitet und die drei Säuren, sowie ihre nächsten Derivate einer vergleichenden Prüfung unterworfen. Diese hat ergeben, dass die aus salzsaurem Glucosamin herkommende Säure unzweifelhaft verschieden von den Substanzen ist, welche man zur Zeit mit den Namen: Zuckersäure und Schleimsäure, bezeichnet. Ich habe die neue Säure daher vorläufig Isozuckersäure genannt. Die Verschiedenheit erhellt z. B. aus den folgenden Eigenschaften: Die Zuckersäure ist ein leicht Wasser anziehender Syrup, die Schleimsäure eine in Wasser äusserst schwierig lösliche und in Alkohol nahezu unlösliche Substanz. Die Isozuckersäure ist im reinen Zustande durchaus nicht hygroskopisch und wird sowohl von Wasser als auch von Alkohol mit grösster Leichtigkeit aufgenommen. Die Schleimsäure schmilzt erst bei höherer Temperatur unter starker Bräunung und Zersetzung, während die Isozuckersäure sich bei 185° zu einem hellgefärbten Oel verflüssigt. Die am meisten charakteristische Verbindung der Zuckersäure ist ihr durch Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnetes saures Kaliumsalz. Das unter gleichen Bedingungen hergestellte saure Kaliumsalz der Isozuckersäure wird von Wasser unschwer aufgenommen. Auch die Paraschleimsäure, an welche man denken könnte, ist eine in Wasser schwer lösliche Substanz. Dieselbe geht bei dem Kochen ihrer wässerigen Lösung in Schleimsäure über, während eine analoge Umwandlung bei der Isozuckersäure niemals beobachtet worden ist.

Sowohl die Zuckersäure, als auch die Schleimsäure müssen jedoch nach meiner Ansicht weiter darauf hin geprüft werden, ob dieselben wirklich einheitliche chemische Verbindungen sind.

Von den Salzen der Isozuckersäure sind die folgenden analysirt worden:

1. Bariumsalz, durch Kochen der Isozuckersäure mit Bariumcarbonat und Eindampfen der dabei resultirenden Lösung in krystallinischen Krusten erhalten.

Ber. für C ₆ H ₈ Ba.O ₈	Gefunden
Ba 39.71	39.88 pCt.

2. Kupfersalz, durch Kochen von Isozuckersäure mit Kupfercarbonat und Fällen der von dem unzersetzten Kupfercarbonat ab-

filtrirten Flüssigkeit mit Alkohol als krystallinischer, hellgrüner Niederschlag erhalten.

Ber. für $C_6H_8CuO_8$	Gefunden
Cu 23.38	22.90 pCt.

3. Silbersalz, durch Fällen einer concentrirten, wässerigen Lösung des Calciumsalzes mit Silbernitrat als krystallinischer, weisser Niederschlag erhalten. Die wässerige Lösung des Silbersalzes scheidet bei längerem Kochen Silber zum Theil als Silberspiegel ab, besonders wenn man einige Tropfen Ammoniak hinzufügt.

Ber. für $C_6H_8Ag_2O_8$	Gefunden
Ag 50.94	50.65 pCt.

Das bereits beschriebene Calciumsalz krystallisirt ebenso wie das Bariumsalz ohne Krystallwasser. Das Bleisalz ist schwer löslich in Wasser und wird bei dem Versetzen einer wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes mit Bleiacetat als weisser Niederschlag gefällt.

Isozuckersaurer Aethyläther, $C_4H_8O_4 \cdot (CO_2C_2H_5)_2$.

Behufs Darstellung dieser Verbindung wird trockenes isozuckersaures Calcium in absolutem Alkohol vertheilt und die Emulsion mit Salzsäuregas behandelt. Das Calciumsalz löst sich nach kurzer Zeit auf. Sobald die Flüssigkeit mit Salzsäuregas gesättigt ist, verdünnt man stark mit Wasser und schüttelt mit Aether. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten die neue Verbindung in concentrisch gruppirten Nadeln, welche das Ansehen von Eisblumen haben.

Die Substanz löst sich leicht in Wasser, Alkohol sowie Aether und unschwer auch in Chloroform und Benzol. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Chloroform im reinen Zustande erhalten und schmilzt dann bei 73° .

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_{10}	120	45.11	45.19
H_{18}	18	6.77	6.83
O_8	128	48.12	—
	266	100.00	

Umwandlung von Isozuckersäure in Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3$.

Wenn man die Isozuckersäure weit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so werden Kohlensäure und Wasser abgespalten und reichliche Mengen eines in glänzenden Blättchen sich absetzenden Sublimates erhalten.

Die Operation gelingt am besten, wenn man sie mit kleinen Mengen Isozuckersäure im Kohlensäurestrom ausführt. Man bekommt dabei nur einen ganz geringen kohligen Rückstand. Das Sublimat löst sich leicht in heissem, etwas schwieriger in kaltem Wasser, leicht auch in Alkohol und Aether. Die aus Wasser umkrystallisirte Verbindung zeigt alle Eigenschaften der Brenzschleimsäure, wie durch einen genauen Vergleich mit Brenzschleimsäure, die zu diesem Zwecke sowohl aus Schleimsäure als auch aus Furfurol bereitet worden ist, festgestellt wurde. Sie sublimirt theilweise bereits bei 100° , ist am leichtesten durch vorsichtiges Sublimiren zu reinigen und schmilzt bei $133\text{--}134^{\circ}$. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt, und nach kurzer Zeit scheidet sich aus derselben ein rothgelber Niederschlag ab u. s. f.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₅	60	53.57	53.35
H ₄	4	3.57	4.29
O ₃	48	42.86	—
	112	100.00	

Durch die im Vorstehenden constatirte Darstellbarkeit von Isozuckersäure und Brenzschleimsäure aus salzsaurem Glucosamin ist endgültig nachgewiesen worden, dass das salzsaure Glucosamin in nächster Beziehung zu den Kohlenhydraten steht.

Weitere mit der Isozuckersäure schon jetzt angestellte Versuche haben ergeben, dass diese unschwer in beliebiger Menge zu beschaffende Substanz sich zu den mannichfaltigsten Umsetzungen herleiht. Es eröffnet sich dadurch die Aussicht, dass es nicht allzu schwer fallen wird, ihre Beziehungen zu anderen bekannten chemischen Verbindungen in befriedigender Weise aufzuklären und so ihre chemische Constitution festzustellen. Durch die Ermittlung, in welcher Beziehung die Isozuckersäure zu der Zuckersäure und Schleimsäure steht, darf ich vielleicht auch hoffen, einen Beitrag zur weiteren Erkenntniss der chemischen Natur dieser Verbindungen und der Kohlenhydrate, aus denen sie entstehen, zu liefern.

Noch bemerke ich, dass, wenn auch die Isolirung des freien Glucosamins bis jetzt nicht gelungen ist, doch die Darstellung einer gleich zusammengesetzten Verbindung aus Traubenzucker nicht völlig ausgeschlossen erscheint. Ich habe nämlich beobachtet, dass bei der Einwirkung der von Colley¹⁾ durch Behandeln von Glucose mit Chloracetyl dargestellten Acetochlorhydrose auf alkoholisches Ammo-

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1870, 250.

niak krystallinische Producte entstehen, deren Natur ich mich zur Zeit festzustellen bemühe.

Ich werde meine Arbeiten nach den bezeichneten Richtungen fortsetzen, will diese Mittheilung aber nicht schliessen, ohne voll dankbarer Anerkennung der treuen Ausdauer zu gedenken, mit welcher die Herren Dr. Robert Ludwig und Rudolph Haarmann mich lange Zeit auf zuweilen labyrinthischen Gängen durch die Kohlenhydrate begleitet haben.

B e r i c h t i g u n g :

Jahrg. XVI, No. 18, S. 3009, Z. 18 v. o. lies: »20.39 g« statt »23.39 g«.

Nächste Sitzung: Montag, 11. Februar 1884 im Saale der
Bauakademie am Schinkelplatz.
