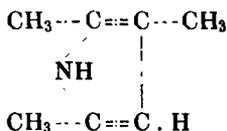


seifung in die Dimethylpyrrolcarbonessigsäure verwandelt wird. Die alkalische Lösung lässt beim Ansäuern diese Säure in Form feiner Prismen fallen, die rasch filtrirt wurden, da sie sich bei Gegenwart von Mineralsäuren bald violett färben.

Die mit Wasser ausgewaschene Säure erwies sich nach dem Trocknen auf porösem Thon sofort rein.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}NO_4$
N	7.2	7.1 pCt.

Die Säure schmilzt bei 196° unter stürmischer Kohlensäureabgabe und Hinterlassung eines rothen Oeles, das in seinen Eigenschaften den Pyrrolhomologen sehr ähnlich ist und wahrscheinlich das Trimethylpyrrol der Formel:



darstellt.

Die Zersetzung der Säure verläuft indess keineswegs glatt, so dass ich von einer Reinigung und Analyse des Oeles absehen musste.

Ester, Säure und Pyrrol zeigen die Fichtenspahnreaction in ausgezeichneter Weise.

Meinem Assistenten Hrn. Dr. Weyl sage ich für seine eifrige und werthvolle Unterstützung meinen besten Dank.

9. Ferd. Tiemann: Ueber Glucosamin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I. No. DCXX: vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Das salzsaure Glucosamin, $C_6H_{13}NO_5, HCl$, geht, wie ich vor einiger Zeit dargethan habe ¹⁾, bei der Oxydation mit Salpetersäure in Isozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, eine zweibasische, mit der Zuckersäure und Schleimsäure isomere Säure, über, welche sich bei der trockenen Destillation in Wasser und Brenzschleimsäure spaltet. Aus diesen Versuchen erhellt, dass das Glucosamin thatsächlich der Ammoniakabkömmling eines nach der Formel $C_6H_{12}O_6$ zusammengesetzten Kohlenhydrats ist. Mit dieser Auffassung steht auch das Ergebniss des folgenden Versuchs im Einklang.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 241.

Phenylglucosazon aus salzsaurem Glucosamin.

E. Fischer¹⁾ hat gezeigt, dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf wässrige Lösungen von Glucose und Lävulose eine in gelben Nadeln krystallisirende, Phenylglucosazon genannte Verbindung entsteht, deren Zusammensetzung der Formel $C_{18}H_{22}N_4O_4$ entspricht. Die nämliche Substanz lässt sich auch aus dem salzsauren Glucosamin gewinnen. Zu dem Ende wird die Auflösung von 1 Theil salzsauren Glucosamins, 2 Theilen chlorwasserstoffsauren Phenylhydrazins und 3 Theilen essigsauren Natriums in 22 Theilen Wasser mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einiger Zeit scheidet sich Phenylglucosazon, jedoch weit langsamer als unter gleichen Bedingungen aus Glucoselösungen, als gelber, krystallinischer Niederschlag ab. Dreistündiges Erhitzen genügt, um die gesammte Menge des aus salzsaurem Glucosamin darstellbaren Phenylglucosazons zur Abscheidung zu bringen. Die Ausbeute ist erheblich, obschon die Reaction keineswegs quantitativ verläuft. Die aus salzsaurem Glucosamin bereiteten, durch Auflösen in Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigten Präparate schmolzen zunächst immer um 180° , so dass ich anfangs glaubte, es darin mit einer eigenartigen, von dem Phenylglucosazon verschiedenen Verbindung zu thun zu haben. Weitere Versuche haben jedoch ergeben, dass die betreffende Substanz mit der aus Glucose gewonnenen völlig identisch ist. Wenn man die gelbe, krystallinische Masse mit wenig Aceton übergiesst, den dabei erhaltenen, gelbroth gefärbten Auszug entfernt und den Rückstand aus siedendem Aceton oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt, so resultiren hellgelbe Nadeln, welche genau den von E. Fischer beobachteten Schmelzpunkt von 205° zeigen. Auf die angegebene Weise lässt sich auch das aus unreinen Traubenzuckerlösungen abgeschiedene Phenylglucosazon leicht reinigen.

Elementaranalyse des aus salzsaurem Glucosamin dargestellten Phenylglucosazons:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C_{18}	216	60.33	60.50	60.80	—	—
H_{22}	22	6.15	6.44	6.70	—	—
N_4	56	15.64	—	—	15.29	15.49
O_4	64	17.88	—	—	—	—
	358	100.00				

Da die chemische Constitution des Phenylglucosazons noch nicht aufgeklärt ist und verschiedene Zuckerarten — nach E. Fischer's eigenen Angaben sowohl Dextrose als auch Lävulose — ein und das-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 579.

selbe Phenylglucosazon liefern, so giebt der vorstehende Versuch über die Natur des Kohlenhydrats, dessen Ammoniakabkömmling Glucosamin ist, zunächst noch keinen weiteren Aufschluss.

Bromwasserstoffsäures Glucosamin, $C_6H_{13}NO_5$, HBr.

In der oben citirten Abhandlung habe ich angeführt, dass es noch nicht gelungen ist, aus dem chlorwasserstoffsäuren Salz das freie Glucosamin im krystallisirten Zustande darzustellen oder dieses Salz in andere gut krystallisirende Salze der genannten Base umzuwandeln. Neuerdings habe ich gefunden, dass man vom Chitin aus leicht zu krystallisirtem, bromwasserstoffsäurem Glucosamin gelangen kann. Man löst zu dem Ende das aus den Panzern und Scheeren der Hummer in früher beschriebener Weise bereitete, getrocknete Chitin in concentrirter Bromwasserstoffsäure, verdampft die überschüssige Säure, verdünnt die concentrirte, tiefbraune Lösung mit viel Wasser, entfärbt durch Kochen mit Thierkohle und dampft zur Krystallisation ein. Die bei längerem Stehen sich ausscheidende, dunkel gefärbte Krystallmasse wird durch Waschen mit wenig Wasser von der anhaftenden Bromwasserstoffsäure befreit und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Die farblosen Krystalle von bromwasserstoffsäurem Glucosamin zersetzen sich in Berührung mit der Luft beim Erwärmen unter starker Bräunung, so lange denselben noch Wasser anhaftet. Es ist daher nothwendig, die krystallisirte Verbindung durch Waschen zuerst mit Alkohol und sodann mit Aether sorgfältig vom Wasser zu befreien, bevor man sie trocknet. So behandelt kann man sie beliebig lange im Luftbade auf 100^0 erhitzen, ohne dass Zersetzung eintritt, bezw. ein Verfärben der Krystalle stattfindet.

Das bromwasserstoffsäure Glucosamin krystallisirt in glänzenden, weissen, anscheinend monosymmetrischen Prismen, welche sich leicht in Wasser, kaum in Alkohol und gar nicht in Aether lösen. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C_6	72	27.68	27.67	—	—
H_{14}	14	5.38	5.58	—	—
N	14	5.38	—	5.55	—
Br	80	30.78	—	—	30.74
O_5	80	30.78	—	—	—
	260	100.00			

Ebenso wie von Bromwasserstoffsäure wird das Chitin auch von starker Jodwasserstoffsäure zerlegt und aufgelöst. Die tiefbraune

Lösung zersetzt sich selbst bei vorsichtigstem Eindampfen unter starker Jodabscheidung, so dass es bislang nicht möglich gewesen ist, daraus krystallisirtes, jodwasserstoffsaurer Glucosamin zu isoliren.

Specificisches Drehungsvermögen des salzsauren
Glucosamins.

Wässrige Lösungen des salzsauren Glucosamins drehen die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach rechts. G. Ledderhose¹⁾ hat bereits die specificische Drehung des salzsauren Glucosamins eingehend untersucht. Derselbe folgert aus seinen Versuchen, »dass die Energie der Drehung unabhängig von der Temperatur der Lösung sei, von der Concentration der letzteren aber insofern beeinflusst werde, als die specificische Drehung zuerst mit der Verdünnung der Lösung entschieden abnehme und später bei stärkerer Verdünnung wieder etwas grösser werde. G. Ledderhose findet für $[\alpha]_D$ bei verschiedenen Concentrationen Werthe, welche zwischen +67.61 und +70.15 schwanken.

Hr. Geh. Rath H. Landolt hat die Güte gehabt, das specificische Drehungsvermögen von salzsaurem Glucosamin mittelst der vortrefflichen Polarisationsapparate der landwirthschaftlichen Hochschule in Berlin bestimmen zu lassen. Hr. Dr. Rudolph Wegscheider, welcher diese Versuche ausgeführt hat, macht mir darüber die folgenden Mittheilungen:

Die Beobachtungen sind in einer Röhre von 440.33 mm Länge bei 20° im Natriumlicht gemacht worden und haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

		Beobachtet			
		Procentgehalt der Lösung	Dichte der Lösung d_4^{20}	Drehungs- winkel	Daraus berechnet (α) _D 20
Salzsaures Glucosamin	I.	5.1584	1.01865	+ 17.27	+ 74.64
	II.	2.5926	1.00853	+ 8.13	+ 70.61

Die angeführten Werthe sind etwas höher als die von G. Ledderhose gefundenen. Sie bestätigen die von demselben gemachte Beobachtung, dass das specificische Drehungsvermögen des salzsauren Glucosamins mit wachsender Concentration seiner Lösungen zunimmt.

Ich beabsichtige, die Versuche zur Ermittlung der chemischen Constitution des Glucosamins fortzusetzen. Ich habe in Verfolg dieses Zieles zunächst die Isozuckersäure, welche sich aus salzsaurem Glucosamin ohne Schwierigkeit in beliebiger Menge erhalten lässt, in Gemeinschaft mit Hrn. Rudolph Haarmann einer eingehenderen Unter-

¹⁾ Hoppe-Seyler, Zeitschrift für physiologische Chemie 1880, IV, 148.

suchung unterworfen. Diese ist, soweit es sich dabei um den Vergleich der Eigenschaften, sowie der unter den nämlichen Bedingungen erfolgenden Umsetzungen und Zersetzungen der Schleimsäure, Zuckersäure und Iozuckersäure handelt, nunmehr zu einem gewissen Abschluss gebracht; wir werden darüber in einem der nächsten Hefte berichten.

10. Alfred Einhorn und Richard Lauch: Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chinolinderivate.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie zu München.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Vor einigen Monaten hat der Eine¹⁾ von uns eine von Hrn. Professor von Baeyer entdeckte Methode, unterchlorige Säure auf organische Substanzen einwirken zu lassen, veröffentlicht und zugleich angegeben, dass weitere Versuche über die Grenzen der Anwendbarkeit dieses Verfahrens im Gange seien. Da nun Hr. Professor Erlenneyer²⁾ in einer mit Hrn. J. Rosenhek gemeinschaftlich abgefassten Notiz über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chinolin sich ebenfalls die Aufgabe gestellt hat, die Anwendbarkeit der Borsäuremethode auf eine Klasse organischer Körper zu studiren, und dabei ein Kapitel gewählt hat, welches wir schon seit einiger Zeit bearbeitet haben, so sehen wir uns ganz gegen unseren Wunsch genöthigt, einige Resultate unserer noch unfertigen Arbeit zu publiciren.

Bringt man Chinolin zu einer filtrirten, klaren Lösung von unterchloriger Säure, welche man durch Versetzen einer wässerigen Chlorkalklösung mit einem Ueberschuss von Borsäure erhält, so findet eine starke Erwärmung statt, welche man zweckmässig durch Abkühlen mässigt. Die Flüssigkeit trübt sich dabei, indem sich basisch borsaurer Kalk ausscheidet, und in der stark verharzten Reactionsmasse findet sich neben unverändertem Chinolin auch Carbostryl vor.

Letzteres lässt sich leicht isoliren, wenn man die Flüssigkeit nach vorhergehender Behandlung mit schwefliger Säure mit Aether oder Chloroform extrahirt, die Extracte mit verdünnter Sodalösung wäscht und die Lösungsmittel abdunstet. Ein so hergestelltes Präparat

¹⁾ R. Lauch: Diese Berichte XVIII, 2287.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3295.