

Wie weit man dieser meiner Bitte gerecht geworden ist, trotzdem ich in regelmässiger Folge durch weitere Abhandlungen (diese Berichte XVII, 1616 und XVIII, 1183) meine HH. Fachgenossen über den Fortgang dieser Arbeit informirt habe, zeigt die eben citirte Abhandlung des Hrn. Rebuffat, welcher nicht nur die Condensation des Salicylaldehyds mit Hippursäure<sup>1)</sup> durchgeführt hat, sondern sich sogar des gesammten Gebietes bemächtigen will, indem er sowohl andere Aldehyde mit Hippursäure als auch andere Amidosäuren mit Aldehyden zu condensiren in Aussicht stellt.

Wie man ein derartiges Vorgehen charakterisiren soll, überlasse ich den Fachgenossen.

München, den 13. Mai 1886. Chem. Labor. d. techn. Hochschule.

**270. Ferd. Tiemann und Rud. Haarmann:  
Ueber Isozuckersäure.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXVII; vorgetragen in der Sitzung vom 11. Januar von Hrn. Tiemann.]

Bei der Oxydation des salzsauren Glucosamins<sup>2)</sup> mit Salpetersäure entsteht eine eigenartige, nach der Formel  $C_6H_{10}O_8$  zusammengesetzte Säure, welche der eine von uns Isozuckersäure genannt hat, um sie von den damit isomeren Säuren, wie Zuckersäure, Schleimsäure etc. zu unterscheiden. Die im Nachstehenden dargelegte, von uns gemeinsam fortgeführte Untersuchung der Isozuckersäure zielt darauf ab, diese Verbindung eingehend zu charakterisiren und zu ermitteln, wie constituirt sie im Sinne der gegenwärtigen chemischen Theorie angenommen werden muss.

Um ein möglichst vollständiges und übersichtliches Bild von der Isozuckersäure zu entwerfen und um Gelegenheit zu haben, neue Erfahrungen, welche von uns bei der Wiederholung bereits veröffentlichter Versuche gemacht worden sind, an geeigneter Stelle einzuschalten, wollen wir in dieser Abhandlung die Isozuckersäure nochmals von

<sup>1)</sup> Nach Hrn. Rebuffat's Ansicht ist das erste Condensationsproduct ein cumarinartiges Anhydrid; ich werde später auf diese irrthümliche Auffassung zurückkommen.

<sup>2)</sup> Siehe Diese Berichte XVII, 241 und XIX, 49.

ihrer Darstellung aus dem Glucosamin ab verfolgen und sodann im Zusammenhang ihre früher und neuerdings dargestellten Abkömmlinge erörtern.

#### Darstellung der Isozuckersäure.

Dieselbe geschieht zweckmässig auf folgende Weise:

Je 30 g salzsaures Glucosamin werden in einer Porzellanschale mit ca. 100 g Salpetersäure von 1.2 Vol.-Gew. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Salz löst sich langsam und, sobald die Temperatur genügend hoch gestiegen ist, beginnt eine stürmische Entwicklung rother Dämpfe. Man lässt dieselbe vorübergehen und dampft die Lösung auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens ein. Das weitere Concentriren muss unter stetem Umrühren geschehen. Wenn das Reactionsproduct dickflüssig wird, entwickeln sich von Neuem rothe Dämpfe. In diesem Stadium ist sorgfältig darauf zu achten, dass sich nicht feste Massen am Rande der Schale absetzen. Es ist das ein Zeichen, dass die Oxydation zuweit gegangen ist und dass sich erhebliche Mengen von Oxalsäure gebildet haben. Durch öfteres Entfernen der Porzellanschale vom Wasserbade lässt sich die Temperatur und damit der Verlauf der Oxydation so reguliren, dass nur Spuren von Oxalsäure entstehen. Es bleibt eine zähe, weisse Masse vom Aussehen des Traganthgummis zurück.

Der Inhalt von je zwei Schalen wird in einem halben Liter Wasser gelöst, die Lösung mit gefällttem Calciumcarbonat gesättigt, rasch aufgeköcht und heiss von dem Ungelösten abfiltrirt. Das tiefbraun gefärbte, mit einem Liter Wasser verdünnte Filtrat kocht man mit Thierkohle — ca. 20—30 Minuten —, bis die Flüssigkeit nur noch hellgelb gefärbt erscheint. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten zuweilen kleine Mengen von isozuckersaurem Calcium ab.

Die von verschiedenen Oxydationen herrührenden Lösungen werden gesammelt und in Portionen von ca. 5 Litern weiter verarbeitet. Dampft man dieses Quantum auf etwa ein Liter ein, so fängt das isozuckersaure Calcium an, auszukrystallisiren. Man fährt mit dem Concentriren der Flüssigkeit fort, bis eine reichliche Krystallausscheidung erfolgt. Nach dem Erkalten wird der Krystallbrei durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und auf dem Filter solange mit Wasser gewaschen, bis dasselbe vollkommen farblos abläuft. Die zurückbleibenden Krystalle sind rein weiss.

Die Mutterlaugen von verschiedenen Operationen werden mit dem Waschwasser vereinigt, stark mit Wasser verdünnt, mit Thierkohle entfärbt und wiederum eingedampft, wodurch man weitere Krystallisationen von isozuckersaurem Calcium gewinnt.

Wenn das salzsaure Glucosamin nicht genügend sorgfältig oxydirt worden ist, so färben sich die Lösungen bei der beschriebenen Ver-

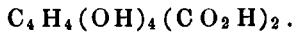
arbeitung immer tief dunkel und man erhält beim Eindampfen entweder gar keine oder rothgelb gefärbte Krystallisationen von isozuckersaurem Calcium. Derartige Lösungen sind mit Wasser zu verdünnen und längere Zeit mit Thierkohle zu kochen, bevor man sie weiter verarbeitet.

Das auf die angegebene Weise dargestellte isozuckersaure Calcium wird zunächst an der Luft und sodann bei 100° getrocknet. Man erhält es so als weisses Krystallpulver.

Behufs Abscheidung der freien Isozuckersäure aus ihrem Calciumsalze löst man je 25 g des letzteren in ca. 5 Litern Wasser und versetzt die siedend heisse Lösung mit etwas mehr Oxalsäure als dem auszufällenden Calcium entspricht. Die Flüssigkeit wird etwa 10 Minuten im Sieden erhalten, sodann von dem gefällten Calciumoxalat abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Aus der bis zu einem Zehntel des ursprünglichen Volumens concentrirten Flüssigkeit scheidet sich nochmals Calciumoxalat in geringer Menge ab. Die davon abfiltrirte Lösung wird eingedampft, bis sie dickflüssig zu werden beginnt, und dann sich selbst überlassen. Sie erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei hellgelber Krystalle, deren Bildung durch den angewandten geringen Ueberschuss von Oxalsäure wesentlich gefördert wird. Die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennten Krystalle werden mit einem Gemisch aus gleichen Theilen wasserfreien Aethers und absoluten Alkohols rasch zerrieben, wonach man den Krystallbrei auf ein Saugfilter bringt und mit wenig Alkohol-Aether wäscht, welcher die färbenden Substanzen und die beigemischte Oxalsäure aufnimmt, während weisse Krystalle von reiner Isozuckersäure hinterbleiben.

Die Ausbeuten an isozuckersaurem Calcium sind recht befriedigend. Bei der Abscheidung der krystallisirten Isozuckersäure aus diesem Salze sind jedoch erhebliche Verluste unvermeidlich. Die Ausbeute an krystallisirter Isozuckersäure beträgt daher nur etwa 10 pCt. vom Gewicht des Ausgangsmateriales.

#### Eigenschaften der Isozuckersäure,



Die Isozuckersäure krystallisirt in langgestreckten Rhomben, welche kein Krystallwasser enthalten, bei 185° schmelzen und, stärker erhitzt, allmählich unter Abgabe von Wasser Zersetzung erleiden. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwierig in Aether. Die reine Säure lässt sich aus Wasser leicht umkrystallisiren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 248.

Die bei der Elementaranalyse der Isozuckersäure erhaltenen Resultate sind bereits früher<sup>1)</sup> mitgetheilt.

Die Lösungen der Isozuckersäure drehen die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach rechts.

Die unter Leitung des Hrn. Geh. Rath H. Landolt von Hrn. Dr. Rudolph Wegscheider in einer Röhre von 440.33 mm Länge bei 20° im Natriumlicht ausgeführte Bestimmung der specifischen Drehung hat das nachstehende Ergebniss geliefert:

	Beobachtet			Daraus berechnet ( $\alpha$ ) <sub>D</sub> <sup>20</sup>
	Procentgehalt der wässrigen Lösung	Dichte der Lösung d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Drehungs- winkel	
Isozuckersäure	4.2664	1.01689	+ 8.81	46.12

Die Isozuckersäure ist eine sehr beständige Substanz. Wir haben uns bisher vergeblich bemüht, dieselbe durch Erhitzen für sich allein oder in wässriger Lösung unter Druck in eine isomere Säure überzuführen. Es ist bemerkenswerth, dass auch das optische Drehungsvermögen der Isozuckersäure durch längeres Erhitzen ihrer wässrigen Lösung auf hohe Temperaturen in keiner Weise verändert wird. Eine 2 dm lange Schicht einer Auflösung von 10 g Isozuckersäure in 200 ccm Wasser bewirkte vor und nach dreistündigem Digeriren bei 200—220°, mittelst eines Halbschattenapparates im Natriumlicht geprüft, genau dieselbe Rechtsdrehung von 4° 40' = 4.66°. Aus der soeben angeführten Beobachtung berechnet sich unter Zugrundelegung der Formel  $[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l \cdot c}$  die specifische Drehung der Isozuckersäure zu 46.66, eine Zahl, welche mit dem oben angeführten, von Hrn. Dr. Wegscheider ermittelten Werth nahezu übereinstimmt. Die Temperatur liess sich bei diesen Versuchen nicht noch höher treiben, da in diesem Falle selbst die aus bestem Kaliglas gefertigten Einschlussröhren regelmässig zersprangen.

#### Salze der Isozuckersäure.

Die Isozuckersäure ist zweibasisch.

Die primären und secundären Alkalimetallsalze sind wohl charakterisirte Verbindungen und leicht durch Versetzen einer abgewogenen Menge Isozuckersäure mit der erforderlichen Menge titrirter Alkalilauge sowie vorsichtiges Eindampfen der Lösung in wohlausgebildeten Krystallen zu erhalten. Die primären Alkalimetallsalze reagiren sauer, die secundären neutral. Von diesen Salzen haben wir das primäre isozuckersaure Kalium,  $C_6H_9KaO_8$ , analysirt, welches in schönen,  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser enthaltenden Prismen krystallisirt und in Wasser leicht löslich ist. Das Krystallwasser geht bei 100° fort.

**Krystallwasserbestimmung:**

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_9KaO_8 + \frac{1}{2}H_2O$		
$H_2O$	3.50	3.72 pCt.

**Elementaranalyse des wasserfreien Salzes:**

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
$C_6$	72	29.03	28.72	—
$H_9$	9	3.63	3.35	—
$Ka$	39	15.73	—	15.81
$O_8$	128	51.61	—	—
	248	100.00		

Das primäre Ammoniaksalz der Isozuckersäure wird ebenso wie die primären Alkalimetallsalze erhalten.

Zu dem secundären Ammoniaksalz gelangt man, indem man Isozuckersäure wiederholt mit überschüssiger concentrirter Ammoniaklösung eindampft. Das letztere Salz krystallisirt in Nadeln und ist analysirt worden.

**Ammoniakbestimmung:**

Ber. für $C_6H_8(NH_4)_2O_8$		Gefunden
$NH_3$	13.93	13.92 pCt.

Die secundären Erdalkalimetallsalze werden am besten durch Kochen der Isozuckersäure mit Wasser und den Carbonaten der Erdalkalimetalle dargestellt. Sie zeigen ein eigenartiges Verhalten.

Einmal krystallinisch abgeschieden, erweisen sie sich in Wasser schwer löslich; auch scheiden sie sich unter Umständen, die wir noch nicht genau haben feststellen können, bereits aus verdünnten Lösungen als Krystallpulver ab. Sie werden dagegen aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol stets als amorphe, weisse, in Wasser unschwer lösliche Niederschläge gefällt, die leicht an der Luft zerfliessen, solange noch Spuren von Verunreinigungen zugegen sind. Die Chloride der Erdalkalimetalle rufen in mit Ammoniak neutralisirten, wässerigen Lösungen der Isozuckersäure keine Fällungen hervor.

Das mehrfach erwähnte Calciumsalz,  $C_6H_8CaO_8$ , enthält kein Krystallwasser; Analysen desselben sind »Diese Berichte« XVII, 247 mitgetheilt.

Das Strontiumsalz,  $C_6H_8SrO_8$ , ist ein weisses Krystallpulver und enthält ebenso wenig wie das Calciumsalz Krystallwasser.

**Strontiumbestimmung:**

Ber. für $C_6H_8SrO_8$		Gefunden
$Sr$	29.61	29.31 pCt.

Das in Form von Krystallkrusten erhaltene Baryumsalz,  $C_6H_8BaO_8$ , ist ebenfalls frei von Krystallwasser und in Wasser erheblich schwerer löslich als das krystallinische Calciumsalz.

Die Analyse desselben siehe »Diese Berichte« XVII, 248.

In concentrirten Lösungen des secundären Ammoniaksalzes der Isozuckersäure rufen Lösungen von Salzen der meisten schweren Metalle Niederschläge hervor. Auffallend ist, dass bei dem Versetzen von concentrirten Lösungen der freien Isozuckersäure mit Kupfersulfat oder Silbernitrat ein Kupfer- bzw. Silbersalz dieser Säure sich ausscheidet.

Das bislang analysirte secundäre Kupfersalz,  $C_6H_8CuO_8$ , ist durch Kochen einer Lösung der Isozuckersäure mit Kupfercarbonat und Ausfällen der wässrigen Lösung mit Alkohol dargestellt worden.

Die Analyse des betreffenden Kupfersalzes siehe »Diese Berichte« XVII, 249.

Das sehr schwer lösliche, secundäre Silbersalz,  $C_6H_8Ag_2O_8$ , wird erhalten, wenn man Lösungen eines secundären Alkalimetallsalzes oder des secundären Calciumsalzes mit Silbernitrat versetzt. Mit Ammoniak neutralisirte Lösungen der Isozuckersäure darf man zur Darstellung des Silbersalzes nicht anwenden, da der daraus durch Silbernitrat gefällte Niederschlag sich äusserst leicht unter Abscheidung metallischen Silbers zersetzt. Das auf die zuerst angegebene Weise bereitete secundäre Silbersalz ist weit beständiger und setzt erst bei längerem Kochen mit Wasser einen Silberspiegel ab.

Die Analyse des secundären Silbersalzes siehe »Diese Berichte«, XVII, 249.

Ein mit 2 Molekülen Wasser in Nadeln krystallisirendes, secundäres Bleisalz,  $C_6H_8PbO_8 + 2H_2O$ , welches sich aus Wasser umkrystallisiren lässt, wird gewonnen, wenn man eine heisse wässrige Lösung der Isozuckersäure mit Bleiacetat versetzt.

Krystallwasserbestimmung bei  $100^{\circ}$ :

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_8PbO_8 + 2H_2O$		
H <sub>2</sub> O	7.99	7.99 pCt.

Bleibestimmung in dem krystallwasserfreien Salz:

	Ber. für $C_6H_8PbO_8$	Gefunden
Pb	49.88	50.05 pCt.

Isozuckersäurediäthyläther,  
 $C_4H_4(OH)_4(CO_2C_2H_5)_2$ .

Bei der Darstellung dieser Verbindung schlägt man, wie neuere Versuche ergeben haben, zweckmässig den folgenden Weg ein:

Etwa 20 g vollkommen trockenen, isozuckersauren Calciums werden in 500 ccm absoluten Alkohols suspendirt.

In die Suspension leitet man Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, wobei das Calciumsalz in Lösung geht. Man stumpft die überschüssige Salzsäure durch eingetragenes, gefälltes, trockenes Calciumcarbonat ab, verdünnt die trübe Flüssigkeit mit der fünffachen Menge Wasser, filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Chloroform aus. Bei dem Verdunsten desselben hinterbleibt der gebildete Isozuckersäurediäthyläther in eisblumenartigen Krystallgebilden. Die Verbindung löst sich un schwer in Wasser, leichter noch in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Bei dem Verdunsten des zuletzt genannten Lösungsmittels erhält man sie in schönen, weissen Nadeln. Sie schmilzt im reinen Zustande bei 73°.

Die Elementaranalyse des Isozuckersäurediäthyläthers siehe »Diese Berichte« XVII, 249.

Es ist besonders bemerkenswerth, dass der Isozuckersäurediäthyläther sich unzersetzt destilliren lässt. Er geht in einem schwachen Kohlensäurestrom bei 250° (uncorr.) über, indem nur ganz geringe Mengen desselben unter Abspaltung von Wasser, Alkohol, Kohlensäure u. s. f. und Bildung eines kohligen Rückstandes zerfallen. Dieser Zerfall wird ganz vermieden, wenn man die Destillation im luftverdünnten Raum vornimmt. Auffälliger Weise wird der Siedepunkt des Körpers durch den stark verminderten Druck nicht herabgedrückt. Wir beobachteten unter den zuletzt angeführten Bedingungen ebenfalls eine Siedetemperatur von 250°.

Die Hoffnung, die Molekulargröße des Isozuckersäurediäthyläthers durch Bestimmung seiner Dampfdichte controliren zu können, hat sich nicht verwirklicht. Sowohl bei dem Arbeiten in der Barometerleere als nach dem Gasverdrängungsverfahren trat Zersetzung ein, sobald die Temperatur genügend gesteigert wurde, um den verdampften Aether in den vollkommenen Gaszustand überzuführen.

Wässrige Lösungen des Isozuckersäurediäthyläthers drehen die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach rechts. Die spezifische Drehung der Verbindung ist noch nicht mittelst eines Präcisionsapparates festgestellt worden. Ein mit einem kleineren Halbschattenapparat ausgeführter Vorversuch lieferte das folgende Resultat:

Eine 2 dem lange Schicht einer Auflösung von 5 g des Isozuckersäurediäthyläthers in 100 ccm Wasser bewirkte im Natriumlicht eine Rechtsdrehung von  $3^{\circ} 33' = 3.55^{\circ}$ , woraus sich nach der Formel  $[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l \cdot c}$  die spezifische Drehung der Substanz zu 35.5 ergeben würde.

Esoanhydrid des Iozuckersäurediamids,  
 $C_7H_{14}O_2(OH)_2(CONH_2)_2$ .

Die beiden Alkoholreste ( $OC_2H_5$ ) des Iozuckersäurediäthyläthers lassen sich mit grösster Leichtigkeit gegen zwei Ammoniakreste ( $NH_2$ ) austauschen; merkwürdiger Weise findet dabei immer gleichzeitig die Abspaltung von 1 Molekül Wasser statt, so dass nicht das normale Diamid der Iozuckersäure, sondern das normale Diamid eines inneren Anhydrids der Iozuckersäure entsteht. Wir werden später erläutern, zu welcher Vorstellung von der Constitution der betreffenden Verbindung man auf Grund der bisher angestellten Versuche gelangt.

Behufs Darstellung des obigen Amids löst man den Iozuckersäurediäthyläther in alkoholischem Ammoniak, von welchem man einen geringen Ueberschuss anwendet, und überlässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in einem verschlossenen Gefässe sich selbst. Nach wenigen Stunden scheiden sich Krystalle aus der Flüssigkeit ab. Wenn man dieselbe sodann von Zeit zu Zeit schüttelt, so geseht sie binnen Kurzem zu einem Brei von Krystallen. Die davon durch Absaugen getrennte Lösung liefert beim Eindampfen nur noch geringe Mengen des gebildeten Amids. Dieses schmilzt bei  $226^\circ$ , löst sich leicht in Wasser, wird aber von Alkohol und Aether nur schwierig, von Chloroform und Benzol fast garnicht aufgenommen. Die Substanz wirkt in wässriger Lösung optisch schwach rechtsdrehend. Bei einem mit einem kleineren Halbschattenapparat ausgeführten Vorversuch wurde beobachtet, dass eine 2 cm lange Schicht einer Auflösung von 5 g des obigen Amids in 100 ccm Wasser im Natriumlicht eine Rechtsdrehung von  $43' = 0.716^\circ$  bewirkt, was einer specifischen Drehung der Substanz von 7.16 entsprechen würde.

Der auffällige Austritt von 1 Molekül Wasser bei der Bildung des Körpers ist der Grund gewesen, dass wir Präparate von verschiedenen Darstellungen wiederholt analysirt haben. Die dabei erhaltenen, hierunter angeführten Resultate lassen über die Zusammensetzung der Verbindung keinen Zweifel übrig.

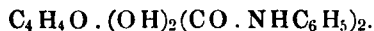
	Theorie		Versuch							
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
$C_6$	72	37.89	38.12	37.59	37.85	38.03	38.21	—	—	—
$H_{10}$	10	5.27	5.72	5.87	5.78	5.47	5.32	—	—	—
$N_2$	28	14.73	—	—	—	—	—	14.44	14.30	14.86
$O_5$	80	42.11	—	—	—	—	—	—	—	—
	190	100.00								

Bei dem Kochen des beschriebenen Amids mit wässriger Salzsäure wird es mit grösster Leichtigkeit in Iozuckersäure zurück ver-



wandelt; es ist uns nicht gelungen, dabei ein inneres Anhydrid der Isozuckersäure als Zwischenglied aufzufinden.

Esoanhydrid des Isozuckersäuredianilids,



Der mehrfach erwähnte Austritt von 1 Molekül Wasser bei der Bildung der soeben beschriebenen Verbindung hat uns veranlasst, zu versuchen, ob ein substituirtes Ammoniak in analoger Weise wie Ammoniak auf den Isozuckersäureäthyläther einwirkt. Wir haben zu diesem Zweck Anilin gewählt.

Die Alkoholreste ( $\text{O C}_2\text{H}_5$ ) des Isozuckersäureäthyläthers lassen sich weit schwieriger gegen Anilinreste ( $\text{NHC}_6\text{H}_5$ ) als gegen Amidgruppen austauschen. Die Reaction gelingt unter folgenden Bedingungen. Man erhitzt den Isozuckersäureäthyläther mit einer zur Auflösung desselben in der Hitze soeben ausreichenden Menge Anilin 3—4 Stunden in einem Kolben mit Luftkühler. Die Lösung geseht bei dem Erkalten zu einem dicken Syrup, aus welchem sich bei dem Behandeln mit Aether Krystalle abscheiden. Die von der Lösung abfiltrirten Krystalle werden mit Aether gewaschen, bis sie eine rein weisse Farbe angenommen haben. Das Reactionsproduct löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether, Chloroform und Benzol. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Substanz in weissen Nadeln erhalten, welche bei  $231^\circ$  schmelzen.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, dass das obige Dianilid dem vorher beschriebenen Diamid genau analog zusammengesetzt ist, d. h. dass sich bei der Einwirkung von Anilin auf Isozuckersäureäthyläther ebenfalls ausser 2 Mol. Alkohol 1 Mol. Wasser abspaltet.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
$\text{C}_{18}$	216	63.16	63.38	—
$\text{H}_{18}$	18	5.26	5.43	—
$\text{N}_2$	28	8.19	—	8.14
$\text{O}_5$	80	23.39	—	—
	342	100.00		

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass der Isozuckersäureäthyläther sich aus einer heissen Lösung in Anilin beim Erkalten zunächst unverändert wieder ausscheidet und dass die Amidgruppen des vorher beschriebenen Diamids sich selbst bei starkem Erhitzen nur langsam und unvollständig durch Anilinreste verdrängen lassen.

*Versuche zur Ermittlung der chemischen Constitution der Isozuckersäure und ihrer Derivate.*

Umwandlung der Isozuckersäure in normale Adipinsäure,  
 $\text{HO}_2\text{C}---\text{CH}_2---\text{CH}_2---\text{CH}_2---\text{CH}_2---\text{CO}_2\text{H}.$

Die Isozuckersäure wird von Jodwasserstoffsäure zu normaler Adipinsäure reducirt. Um diese Umwandlung zu bewirken, digerirt man 5 g Isozuckersäure mit 50 g Jodwasserstoffsäure von 1.67 Vol.-Gew. unter Hinzufügen von 2 g rothen Phosphors ca. 24 Stunden im zugeschmolzenen Rohre bei 145—150°.

Der Inhalt der Röhre wird mit Wasser verdünnt, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit Natriumbisulfidlösung entfärbt. Von letzterer sind gewöhnlich nur wenige Tropfen erforderlich. Aether entzieht der farblosen Lösung rohe Adipinsäure, welche man als gelben Krystallbrei erhält. Um dieselbe zu reinigen, kocht man ihre wässrige Lösung einige Zeit mit Thierkohle und schüttelt die erkaltete Flüssigkeit wiederum mit Aether aus. Dieser hinterlässt die normale Adipinsäure in rein weissen Krystallen, welche bei 148° schmelzen und auch die übrigen Eigenschaften der normalen Adipinsäure zeigen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>6</sub>	72	49.32	49.29
H <sub>10</sub>	10	6.85	6.94
O <sub>4</sub>	64	43.83	—
	146	100.00	

Hr. Dr. A. Fock hat die Güte gehabt, die aus der Isozuckersäure dargestellte Adipinsäure einer krystallographischen Prüfung zu unterwerfen und macht uns über die Ergebnisse seiner Versuche die folgende Mittheilung:

»Die der Untersuchung unterworfenen Adipinsäure bestand aus kleinen, farblosen, trüben Blättchen, an denen ebene Seiten- bzw. Endflächen nur höchst unvollkommen ausgebildet waren.

Krystallsystem: wahrscheinlich monosymmetrisch.

Beobachtete Formen:  $\infty P \propto (010)$ ,  $oP (001)$ ,  $\infty P (110)$ . Krystalle tafelförmig nach der Basis. Messbar waren allein die Prismenflächen; es wurde gefunden:  $110 : 110 = 24^\circ 40'$ . Ausserdem wurde der ebene Winkel  $\beta$  gemessen, gefunden =  $73^\circ$ . Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene (010) und im stumpfen Winkel  $\beta$  ca.  $45^\circ$  gegen die Verticalaxe geneigt, feste Mittellinie = Axe b.

Axenwinkel in Luft  $2E = \text{ca. } 47\frac{1}{2}^\circ$  für Natriumlicht.

Dispersion der optischen Axen sowie gekreuzte Dispersion gering und wegen der ausnahmslos trüben Krystalle nicht deutlich zu erkennen.«

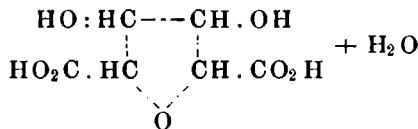
Die Ausbeute an reiner Adipinsäure betrug bei mehreren Operationen 8—10 pCt. vom Gewicht der angewandten Isozuckersäure. Diese Ausbeute erscheint gering, ist aber thatsächlich nicht so unbedeutend, was ersichtlich wird, wenn man den mit den Reinigungsprocessen unvermeidlich verbundenen, grossen Verlusten und besonders der Schwierigkeit Rechnung trägt, wässerigen Lösungen kleine Mengen von Adipinsäure durch Aether vollständig zu entziehen. Ferner erscheint es von vornherein wahrscheinlich, dass bei der obigen Reaction neben der Adipinsäure Producte einer weniger weit fortgeschrittenen Reduction der Isozuckersäure gebildet werden. Wir vermutheten zumal, dass sich unter den Reactionsproducten eine Lactoncarbonsäure befinden würde, haben aber bis jetzt vergeblich nach einem derartigen Zwischengliede gesucht. Auch Versuche, dasselbe durch eine weniger energische Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Isozuckersäure zu erhalten, führten bislang nicht zum Ziel.

Aus der Umwandlung der Isozuckersäure in normale Adipinsäure ergibt sich, dass die Kohlenstoffatome der Isozuckersäure ebenso wie die der Adipinsäure in einer Reihe angeordnet sind.

Es fragt sich nun, wie die vier Sauerstoffatome, welche die Isozuckersäure mehr als die Adipinsäure enthält, im Molekül der ersteren Verbindung gebunden bzw. vertheilt sind.

Eine etwa nach Art der Dioxyweinsäure [Carboxytartronsäure]<sup>1)</sup> zusammengesetzte Ketonsäure kann die Isozuckersäure nicht sein, ihre verhältnissmässig grosse Beständigkeit, sowie die Thatsache, dass weder die freie Säure noch ihr Aethyläther mit Phenylhydrazin die so charakteristische Ketonreaction giebt, sprechen entschieden gegen eine solche Auffassung.

Die beschriebenen Bildungen innerer Anhydride des Isozuckersäurediamids und Isozuckersäurediamilids, sowie der später erwähnte leichte Uebergang der Isozuckersäure in Furfuran- $\alpha$ -carbonsäure (Brenzschleimsäure) und Furfuran- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure (Dehydroschleimsäure) haben uns wiederholt die Frage aufwerfen lassen, ob die Isozuckersäure nicht ein krystallwasserhaltiges Dioxyderivat einer Tetrahydrofurfuran- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure etwa von folgender Formel:



<sup>1)</sup> Siehe A. Kekulé, Ann. Chem. Pharm. CCXXI, 220.

sei. Die Thatsache, dass der Iozuckersäurediäthyläther sich unzer-  
setzt übersieden lässt, ohne in Wasser und eine wasserärmere Verbin-  
dung zu zerfallen, sowie die Beobachtung, dass die Iozuckersäure  
selbst beim Schmelzen, d. i. bei dem Erhitzen auf 185°, Wasser noch  
nicht verliert, schliessen nach unserer Ansicht auch diese Auffassung aus.

Es bleibt weiter die Möglichkeit, dass in der Iozuckersäure vier  
alkoholartig gebundene Wasserreste gleichmässig an vier Kohlenstoff-  
atome vertheilt sind, dass die Iozuckersäure eine normale Tetraoxy-  
adipinsäure ist.

Ob diese Auffassung zutrifft oder nicht, muss sich durch das  
Studium der Acetylalkömmlinge der Iozuckersäure entscheiden lassen.  
In der Regel sind die Aether von Alkoholsäuren besser als die freien  
Alkoholsäuren zu acetylire; wir haben daher den Iozuckersäure-  
diäthyläther der Einwirkung von Acetylchlorid unterworfen.

Tetracetylsozuckersäurediäthyläther,

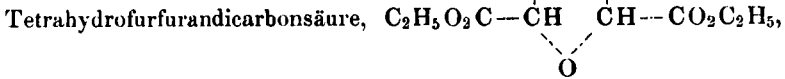


bildet sich bei einstündigem Digeriren von Iozuckersäurediäthyläther  
mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbade. Man führt  
die Operation in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben aus  
und setzt auf das Kühlrohr ein U-förmig gebogenes Chlorcalciumrohr,  
um das Eindringen von Wasserdämpfen in den Apparat zu verhindern.  
Das Reactionsproduct wird in Aether aufgenommen und die ätherische  
Lösung vorsichtig mit Wasser geschüttelt, um das überschüssige Acetyl-  
chlorid zu zerstören, sowie dessen Zersetzungsproducte, Essigsäure  
und Salzsäure, zu entfernen. Die bei dem Verdunsten des Aethers  
zurückbleibende, gelblichweisse Krystallmasse reinigt man durch Auf-  
lösen in Wasser und Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Aether.  
Das so dargestellte Acetylderivat des Iozuckersäurediäthyläthers bildet  
rein weisse Nadeln, welche von Wasser, Alkohol, Aether und Chloro-  
form leicht aufgenommen werden und bei 47° schmelzen. Die Ver-  
bindung zersetzt sich an feuchter Luft allmählich unter Bildung von  
Essigsäure.

Die bei der Elementaranalyse der Substanz erhaltenen Zahlen  
stimmen am besten auf den Tetracetylalkömmling des Iozuckersäure-  
diäthyläthers, wie aus der folgenden Zusammenstellung erhellt:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>18</sub>	216	49.77	49.39	49.32
H <sub>26</sub>	26	6.00	6.19	6.28
O <sub>12</sub>	192	44.23	—	—
	434	100.00		

Bei der Beurtheilung des Werthes der angeführten, analytischen Zahlen muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Procentgehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff, welche von Tetra-, Tri- und Diacetyl-derivaten des Isockersäureäthyläthers verlangt werden, nicht sehr weit von einander abweichen. Es verlangt die Formel des Triacetyl-  
abkömmlings C 48.99 und H 6.12 pCt., des Diacetyl-  
abkömmlings C 48.00 und H 6.29 pCt., und der Diäthyläther einer diacetylylirten



d. i. eine Verbindung, welche wir aus bereits erläuterten Gründen ebenfalls in Betracht gezogen haben, würde 50.60 pCt. Kohlenstoff und 6.03 pCt. Wasserstoff enthalten.

Um zwischen den verschiedenen, in Betracht kommenden Formeln zu entscheiden, muss der Acetylgehalt der bei 47° schmelzenden Verbindung direct bestimmt werden. Es kann dies unschwer auf folgendem Wege geschehen.

Das obige Acetylderivat wird glatt und vollständig in Alkohol, neutrales isozuckersaures Magnesium und Magnesiumacetat zerlegt, wenn man es circa 24 Stunden mit Wasser und gefälltem Magnesiumhydrat zum Sieden erhitzt. Aus der Menge der dabei in Lösung gegangenen Magnesia lässt sich mithin die Anzahl der vorhandenen Acetylgruppen erschliessen. Die Mengenverhältnisse, welche hierbei in Frage kommen, sind die folgenden:

Es würden auflösen:

100 Theile des Tetracetylderivats	27.65 Theile Magnesia (MgO),
100 » » Triacetylderivats	25.55 » » »
100 » » Diacetylderivats	22.85 » » »
100 » » diacetylylirten Tetrahydrofurfurandicarbonsäureäthyläthers	24.09 Theile » » .

Der Versuch hat ergeben, dass 100 Theile der betreffenden Acetylverbindung circa 28 Theile Magnesia in Lösung bringen.

Da die Ausführung dieser Bestimmung die Anwesenheit einer verhältnissmässig grossen Quantität Wassers erheischt, so muss bei der Berechnung des analytischen Ergebnisses die Löslichkeit des Magnesiumhydrats in Wasser, so gering sie ist, berücksichtigt werden. Wir haben unserer Rechnung als Löslichkeitsverhältniss der Magnesia in Wasser, wie üblich, 1 Theil MgO in 100000 Theilen Wasser zu Grunde gelegt.

Das mitgetheilte Ergebniss der angestellten Versuche lässt deutlich ersehen, dass es sich in dem vorliegenden Falle nur um ein

Tetracetylderivat der Ioszuckersäure handeln kann, und die oben angeführten Ergebnisse der Elementaranalyse finden dadurch eine willkommene Bestätigung.

Um bei der obigen Magnesiabestimmung aus der Rechnung den einen vielleicht nicht völlig zuverlässigen Factor: das Löslichkeitsverhältniss der Magnesia, zu eliminiren, haben wir unter der nunmehr begründeten Annahme, dass Tetracetylisozuckersäurediäthyläther in der bei 47° schmelzenden Verbindung vorliege, eine der zum obigen Versuch angewandten Menge des Tetracetylisozuckersäurediäthyläthers äquivalente Menge von Isozuckersäurediäthyläther unter gleichen Bedingungen und zumal unter Anwendung derselben Menge Wassers durch Kochen mit Magnesiumhydrat verseift, die dabei in Lösung gegangene Menge Magnesia von derjenigen in Abzug gebracht, welche von der äquivalenten Menge der Acetylverbindung gelöst wird und die Differenz an Magnesia auf Acetyl berechnet. Wir haben den Acetylgehalt der bei 47° schmelzenden Substanz so zu 38—39 pCt. gefunden.

Der Acetylgehalt des Tetracetylisozuckersäurediäthyläthers beträgt 39.57 pCt. Das Triacetylderivat verlangt 32.90 pCt., das Diacetylderivat 24.67 pCt. und der diacetoxylirte Tetrahydrofurfurandicarbonsäurediäthyläther 25.90 pCt. Acetyl.

Durch die vorstehenden Versuche wird der Isozuckersäurediäthyläther als Tetraoxyadipinsäurediäthyläther und die Isozuckersäure selbst als normale Tetraoxyadipinsäure charakterisirt.

Um die Anzahl der in dem Isozuckersäurediäthyläther vorhandenen Hydroxygruppen auch noch auf anderem Wege zu bestimmen, haben wir uns nach dem Vorgange von H. Tessmer<sup>1)</sup> bemüht, Carbanil an den obigen Aether zu addiren und zu dem Ende beide Körper unter den verschiedensten Bedingungen auf einander wirken lassen. Diese Versuche haben ergeben, dass selbst bei längerem Erhitzen des Gemisches auf den Siedepunkt des Carbanils der grösste Theil des Isozuckersäurediäthyläthers unangegriffen bleibt. Geringe Antheile desselben zersetzen sich unter Wasserabspaltung, wodurch die Bildung von Diphenylharnstoff veranlasst wird.

#### Acetylderivat der Isozuckersäure.

Die Isozuckersäure löst sich unter Salzsäureentwicklung in überschüssigem Acetylchlorid, wenn man sie damit unter sorgfältigem Abschluss der Feuchtigkeit mehrere Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade digerirt. Bei dem Abdestilliren des Acetylchlorids bleibt eine bei 101° schmelzende Krystallmasse zurück, die wir durch Trocknen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 968.

über gebranntem Kalk im luftverdünnten Raum, sowie durch wiederholtes Aufnehmen in wasserfreiem Chloroform und Verdunsten des Chloroforms bis jetzt vergeblich versucht haben, von den letzten Resten anhaftenden Acetylchlorids zu befreien. Die betreffende, bei 101° schmelzende Substanz ist voraussichtlich Tetracetylisozuckersäure; sie erleidet bei Zutritt von Feuchtigkeit unter Abspaltung von Essigsäure eine partielle Zersetzung und wird bei dem Erhitzen mit Wasser in Essigsäure und Isozuckersäure zerlegt. Wir haben aus den angeführten Gründen deutlich sprechende Zahlen bei der Analyse des Körpers nicht erhalten.

Nur einmal, als wir den bei dem Eindampfen einer Chloroformlösung erhaltenen Rückstand in Aether aufnahmen und die ätherische Lösung mit Wasser schüttelten, wurde von letzterem eine Acetylverbindung aufgenommen, welche grössere Beständigkeit zeigte. Der Körper hinterblieb bei vorsichtigem Verdunsten des Wassers in weissen, ebenfalls bei 101° schmelzenden Nadeln und gab bei der Analyse Zahlen, welche auf das Monokrystallhydrat der Tetracetylisozuckersäure,  $(\text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_4(\text{CO}_2\text{H})_2 + 1\text{H}_2\text{O}$ , stimmen.

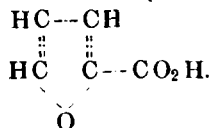
	Theorie		Versuch
C <sub>14</sub>	168	42.42	42.25 pCt.
H <sub>20</sub>	20	5.06	5.12 >
O <sub>13</sub>	208	52.52	— >
	396	100.00	

Es ist uns nicht gelungen, die Bedingungen genau fest zu stellen, unter denen diese beständige Modification der acetylrten Isozuckersäure entsteht. Wir haben die darauf bezüglichen Versuche nicht weiter verfolgt, da schon vorher das Studium des acetylrten Isozuckersäurediäthyläthers uns über die Anzahl der in der Isozuckersäure vorhandenen Hydroxylgruppen den gewünschten Aufschluss gegeben hatte.

*Bildung von ungesättigten Verbindungen der sechsten Kohlenstoffreihe aus der Isozuckersäure.*

Die Isozuckersäure geht unter Abspaltung von Wasser leicht in ungesättigte Verbindungen der sechsten Kohlenstoffreihe über, welche, soweit unsere bisherigen Beobachtungen reichen, sämtlich der Furfurangruppe angehören.

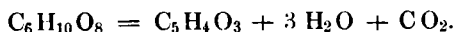
Furfuran- $\alpha$ -carbonsäure (Brenzschleimsäure),



Wenn man die Isozuckersäure vorsichtig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so tritt Zersetzung ein, indem zunächst Wasser, später auch

Kohlensäure sich abspaltet. Führt man die Operation im Kohlen säurestrome in einer Retorte aus, so beschlagen die kühleren Theile derselben nach kurzer Zeit mit einem weissen Sublimat, das sich aus glänzenden Blättchen zusammensetzt und, eine sorgfältige Leitung des Processes vorausgesetzt, aus nahezu reiner, bei 133—134° schmelzender Furfuran- $\alpha$ -carbonsäure (Brenzschleimsäure) besteht. Furfuran- $\alpha$ -carbonsäure lässt sich aus unreineren Präparaten leicht durch Umwandlung in ihr Baryumsalz, Entfärben der Baryumsalzlösung mit Thierkohle, Fällen des Baryums aus der heissen Lösung mit Schwefelsäure, Abfiltriren des Baryumsulfats und Ausschütteln des erkalteten Filtrats mit Aether in völlig reinem Zustande gewinnen.

Furfuran- $\alpha$ -carbonsäure entsteht aus der Isozuckersäure nach der Gleichung:



Der Process kann so geführt werden, dass dabei nur ein ganz geringer, kohligter Rückstand entsteht. Man erhält dann recht befriedigende Ausbeuten an Brenzschleimsäure; gleichwohl entsprechen dieselben niemals annähernd den von der Theorie geforderten Mengen. Fast scheint es, als ob bei der trockenen Destillation der Isozuckersäure ein Theil derselben noch weiter zersetzt und in Furfuran umgewandelt wird. Die grosse Flüchtigkeit des Furfurans, auf welche besonders H. Limpricht<sup>1)</sup> hingewiesen hat, würde den sonst schwer zu deutenden Substanzverlust bei der obigen Operation in befriedigender Weise erklären.

Die aus der Isozuckersäure dargestellte Furfuran- $\alpha$ -carbonsäure zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der auf anderen Wegen bereiteten Brenzschleimsäure, besonders dieselbe leichte Sublimirbarkeit, welche bei oberflächlicher Prüfung zur Verwechslung dieser Säure mit Benzoösäure führen könnte, die nämliche Eisenchloridreaction u. s. f.

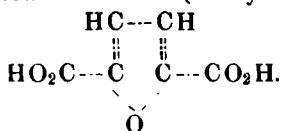
Die Elementaranalyse der aus Isozuckersäure dargestellten Furfuran- $\alpha$ -carbonsäure siehe »Diese Berichte XVII, 250«.

Wenn man die trockene Destillation der Isozuckersäure mit genügender Vorsicht ausführt, so gelangt man, wie schon bemerkt, direct zu nahezu reiner Brenzschleimsäure. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass bei diesem Process namhafte Mengen der in Wasser leichter löslichen, niedriger schmelzenden Isopyroschleimsäure<sup>2)</sup> nicht entstehen. Wir haben noch nicht Zeit gefunden, durch das Experiment endgültig zu entscheiden, ob die letztere Säure sich aus der Isozuckersäure überhaupt nicht bildet.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXV, 281 — 282.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXV, 298.



Furfuran- $\alpha$ - $\alpha'$ -dicarbonsäure (Dehydroschleimsäure),

Nach Darstellung der Furfuran- $\alpha$ -carbonsäure aus der Isozuckersäure haben wir versucht, dieser Wasser zu entziehen, ohne daraus gleichzeitig Kohlensäure abzuspalten, und als wasserentziehendes Mittel gasförmige Salzsäure in Anwendung gebracht. Die Isozuckersäure ist ungemein beständig gegen Halogenwasserstoffsäuren. Sie wird z. B. nur spurenweise zersetzt, wenn man sie in einer Atmosphäre von trockenem Salzsäuregas im Oelbade über ihren Schmelzpunkt erhitzt und die Temperatur längere Zeit auf ca. 200° erhält.

Wenn man aber kleine Portionen von Isozuckersäure in Kugelhöhren in einem Strom trockenen Salzsäuregases vorsichtig erhitzt, bis die sich stark aufblähende Masse theilweise sublimirt, so verläuft die Reaction in dem oben bezeichneten Sinne. Der Inhalt der Röhren löst sich beim Kochen mit Wasser bis auf einen geringen humusartigen Rückstand auf. Aus der durch Thierkohle entfärbten Lösung krystallisirt beim Eindampfen eine Verbindung in mikroskopischen Nadeln, welche bei 300° noch nicht schmilzt, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirt, bei raschem Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in Furfuran- $\alpha$ -carbonsäure übergeht, alle bekannten Eigenschaften der Dehydroschleimsäure<sup>1)</sup> zeigt, besonders mit Eisenchlorid in wässriger Lösung die von Klinkhardt zuerst beobachtete<sup>2)</sup>, für diese Säure äusserst charakteristische, durchsichtige Gallerte giebt und unzweifelhaft identisch mit der Dehydroschleimsäure ist. Nur die von R. Heinzelmann gemachte Angabe<sup>3)</sup>, dass die Dehydroschleimsäure nahezu unlöslich in Aether sei, vermögen wir nicht zu bestätigen; wir haben wiederholt constatirt, dass dieselbe einer mit Salzsäure angesäuerten, wässrigen Lösung ihres Baryumsalzes beim Schütteln mit Aether entzogen wird.

## Elementaranalyse:

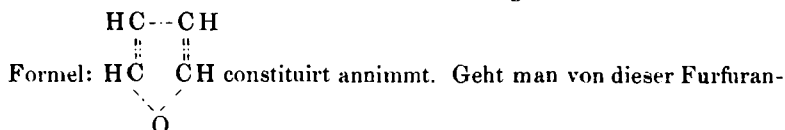
	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>6</sub>	72	46.16	45.70	45.95
H <sub>4</sub>	4	2.56	2.67	2.65
O <sub>5</sub>	80	51.28	—	—
	156	100.00.		

<sup>1)</sup> R. Heinzelmann, Ann. Chem. Pharm. CXCIII, 187; E. Seelig, Diese Berichte XII, 1081; H. Klinkhardt, Journ. prakt. Chem., N. F. XXV, 41 (Jahrgang 1882).

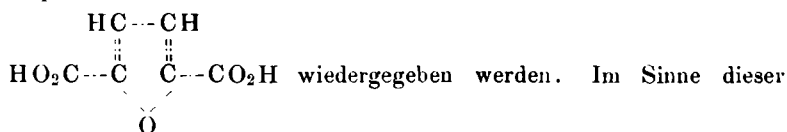
<sup>2)</sup> loc. cit. pag. 46.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXCIII, 188.

Die bei dem Studium der Brenzschleimsäure (Furfuran- $\alpha$ -carbonsäure) von den verschiedensten Seiten gemachten Erfahrungen, die Bildungsweisen und Umsetzungen dieser Säure, die isomeren Substitutionsproducte derselben und zumal die Isomerie der von H. B. Hill und C. R. Sanger eingehend studirten Brombrenzschleimsäuren, über welche Verbindungen die genannten Forscher erst neuerdings <sup>1)</sup> in Zusammenhang berichtet haben, lassen sich am ungezwungensten deuten, wenn man das der Brenzschleimsäure zu Grunde liegende Furfuran nach der



formel aus, so muss die Constitution der aus einer normalen Tetraoxyadipinsäure entstehenden Furfurandicarbonsäure durch die Formel:



Formel ist die Dehydroschleimsäure als Furfuran- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure zu bezeichnen.

Aehnlich wie gasförmige Salzsäure wirkt entwässerte Oxalsäure auf Isozuckersäure ein. Unterwirft man ein inniges Gemenge beider Säuren vorsichtig der trockenen Destillation, so erhält man ein Sublimat, welches neben Oxalsäure Furfuran- $\alpha$ -carbonsäure und Furfuran- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure enthält. Die Oxalsäure lässt sich aus dem Gemisch durch Ueberführen der Säuren in ihre Calciumsalze als unlösliches Calciumoxalat abtrennen. Die Calciumsalze der Brenzschleimsäure und Dehydroschleimsäure sind in Wasser leicht löslich. Die Furfuran- $\alpha$ -carbonsäure wird von Wasser und Aether leichter als die Furfuran- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure aufgenommen. Die beiden Säuren lassen sich durch methodisches Umkrystallisiren aus den genannten Lösungsmitteln von einander trennen.

#### *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isozuckersäure.*

Die Isozuckersäure wird von Phosphorpentachlorid nur langsam angegriffen. Wir haben beide Körper unter verschiedenen Bedingungen — bei 100°, der Siedetemperatur des Phosphoroxychlorids und endlich

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CCXXXII, 42.

in zugeschmolzenen Röhren bei 180° — auf einander wirken lassen, ohne zu wesentlich von einander abweichenden Resultaten zu gelangen. Der Weg, welcher am sichersten zu einem gut krystallirenden Reactionsproduct führt, ist nach unseren Erfahrungen der folgende:

Hydrochlorfurfuran-*aa'*-dicarbonsäure (Hydrochlordehydro-  
schleimsäure),  $(C_4H_3ClO)(CO_2H)_2$ .

Ein Gemisch aus Isozuckersäure (1 Mol.) und Phosphorpentachlorid (6 Mol.) wird in einer mit Rückflusskühler versehenen, durch ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr vor dem Eintritt von Feuchtigkeit geschützten Retorte so lange (ca. 50 Stunden) erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung aufhört und die verflüssigte Masse beim Erkalten nicht mehr unter Abscheidung von krystallisiertem Phosphorpentachlorid theilweise erstarrt. Die Verbindungsstellen von Retorte, Zwischenstück und Kühler dichtet man mit Kork und Kautschuk, indem man den Apparat so construirt, dass das Dichtungsmittel den aufsteigenden Dämpfen des Phosphorpentachlorids möglichst wenig Oberfläche darbietet.

Nach beendigter Reaction siedet man das gebildete Phosphoroxychlorid ab, unterbricht aber die Destillation, sobald der Siedepunkt der übergehenden Flüssigkeit einige Grade höher als 110° steigt. Der Rückstand wird nach und nach mit concentrirter Sodalösung übergossen, wobei anfangs eine heftige Reaction eintritt. Man erwärmt das Gemisch gelinde, sobald die Reaction nachlässt, verdünnt mit Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Da Aether das Reactionsproduct der wässerigen Lösung nur sehr langsam entzieht, ist ein wiederholtes Ausschütteln nothwendig; auch empfiehlt es sich, die mit Aether erschöpfte wässrige Lösung mit Soda zu neutralisiren, die Flüssigkeit einzudampfen, die Mutterlauge von dem dabei auskrystallisirenden Glaubersalz abzugießen, wieder mit Schwefelsäure anzusäuern und nochmals mit Aether auszuziehen. Die vereinigten Aetherauszüge hinterlassen beim Abdestilliren des Aethers eine gelbe Krystallmasse. Dieselbe wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich eine chlorhaltige, organische Säure in langen, weissen Nadeln aus. Dieselbe schmilzt noch nicht bei 340°, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser, wird auch von Alkohol und Aether, nicht aber von Chloroform, Benzol und Ligroin aufgenommen. Die neue Säure enthält im Molekül die Elemente der Salzsäure und der Furfuran-*aa'*-dicarbonsäure, wesshalb wir sie als Hydrochlorfurfuran-*aa'*-dicarbonsäure, bezw. als Hydrochlordehydro Schleimsäure bezeichnet haben.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>5</sub>	72	37.40	37.94	37.20	—	—
H <sub>5</sub>	5	2.59	2.62	2.51	—	—
Cl	35.5	18.45	—	—	18.92	18.38
O <sub>5</sub>	80	41.56	—	—	—	—
	192.5	100.00				

Die Hydrochlorfurfuran- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure bildet ein in Prismen krystallisirendes, lösliches Baryumsalz und ein beim Eindampfen der wässerigen Lösung in Nadeln sich abscheidendes Calciumsalz. In einer mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Lösung der Hydrochlorfurfuran- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure erzeugen Bleiacetat, Silbernitrat und Zinksulfat weisse Niederschläge; Kupfersulfat ruft darin eine hellgrüne, krystallinische Fällung hervor.

Das auf die angegebene Weise dargestellte Silbersalz lässt sich, ohne Zersetzung zu erleiden, bei 80° trocknen, und hat bei der Silberbestimmung die folgende Zahl gegeben:

Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ClAg <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden
Ag 53.13	52.82 pCt.

Hydrochlorfurfuran- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäurediäthyläther, (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>ClO)(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, wird durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der obigen Säure in absolutem Alkohol dargestellt. Man verjagt den überschüssigen Alkohol, neutralisirt den Rückstand mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Dieser hinterlässt den Diäthyläther der Säure in weissen, bei 40° schmelzenden Nadeln, welche von den bekannten Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden und sich am besten aus Chloroform umkrystallisiren lassen.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>10</sub>	120	48.29	48.19	—
H <sub>13</sub>	13	5.23	5.04	—
Cl	35.5	14.29	—	14.87
O <sub>5</sub>	80	32.19	—	—
	248.5	100.00		

Die Hydrochlorfurfuran- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure lässt sich unschwer in Salzsäure und Furfuran- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure zerlegen. Diese Umwandlung wird z. B. bewirkt, wenn man eine Lösung der Hydrochlorfurfuran- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure in überschüssiger, wässriger oder alkoholischer Alkalilauge einige Zeit kocht, oder die Substanz vorsichtig der trockenen Destillation unterwirft, wobei unter Abspaltung von Salzsäure Dehydrochleimsäure sublimirt.

Die aus der Hydrochlorfurfuran- $\alpha$ - $\alpha'$ -dicarbonsäure erhaltene Dehydroschleimsäure hat bei der Elementaranalyse die folgenden Zahlen gegeben; das zu Versuch I verwandte Präparat ist durch Kochen mit Alkalilauge, das zu Versuch II benutzte durch trockene Destillation dargestellt worden.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_6H_4O_5$	I.	II.
C	46.16	46.03	45.98
H	2.56	2.88	2.74

Die Präparate I und II zeigen in gleicher Weise die bereits erwähnte, für Dehydroschleimsäure charakteristische Reaction mit Eisenchlorid, dieselben Löslichkeitsverhältnisse und geben genau ebenso wie Dehydroschleimsäure schwer lösliche Silber-, Blei-, Kupfer- und Zinksalze und leichter lösliche, gut krystallisirende Baryum- und Calciumsalze.

Die Bestimmung des Silbers in dem Silbersalz hat zu folgendem Resultat geführt:

	Ber. für $C_6H_2Ag_2O_5$	Gefunden
Ag	58.38	58.17 pCt.

Die aus der Hydrochlorfurfuran- $\alpha$ - $\alpha'$ -dicarbonsäure gewonnene Dehydroschleimsäure ist endlich auch durch Darstellung ihres Diäthyläthers als solche charakterisirt worden; der Schmelzpunkt des Aethers wurde genau, wie von R. Heinzelmann angegeben<sup>1)</sup> bei 47° liegend gefunden.

Die Isozuckersäure ist, wie aus dem Vorhergehenden erhellt, besonders dadurch ausgezeichnet, dass sie bei Steigerung der Temperatur oder unter Einwirkung wasserentziehender Agentien in Furfuranderivate übergeht. Von ihren nächsten Derivaten darf man daher dasselbe Verhalten erwarten.

Der Isozuckersäurediäthyläther ist unzersetzt flüchtig. Es ist uns noch nicht gelungen, ein Verfahren anzufinden, welches die directe Umwandlung dieses Körpers in Dehydroschleimsäurediäthyläther gestattet.

Eine der Furfurangruppe angehörige Substanz lässt sich dagegen ohne Schwierigkeit aus dem oben beschriebenen Esoanhydrid des Isozuckersäurediamids gewinnen.

#### Furfuran- $\alpha$ -carbonsäureamid (Brenzschleimsäureamid), ( $C_4H_3O$ )CO · NH<sub>2</sub>.

Wenn man das Esoanhydrid des Isozuckersäurediamids der trockenen Destillation in einem schwachen Kohlensäurestrom unterwirft, so

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXCIII, 191.

setzt sich im Halse der Retorte ein hellbraun gefärbtes, rasch erstarrendes Oel ab, welches aus unreinem Brenzschleimsäureamid besteht. Die schwieriger condensirbaren Antheile des Destillats, welche sich erst im Kühler verdichten, enthalten ausser Wasser und Brenzschleimsäureamid noch kleine Mengen von Pyrrol bezw. einem Pyrrolderivat. Wir schliessen dies daraus, dass die wässerigen Antheile des Destillats, bezw. deren Dämpfe einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth färben. Wir haben jedoch bis jetzt nicht vermocht, aus den Destillationsproducten Pyrrol bezw. ein Pyrrolderivat zu isoliren, da diese Körper unter den angegebenen Bedingungen nur in äusserst geringer Menge entstehen. Als einziges fassbares und wesentliches Reactionsproduct haben wir immer nur Brenzschleimsäureamid constatiren können. Die Reinigung des rohen, oben erwähnten Amids bietet einige Schwierigkeiten dar; nach den bisherigen Erfahrungen führt wiederholtes Sublimiren noch am schnellsten zum Ziel.

So gereinigte Präparate haben bei der Elementaranalyse die nachstehenden Zahlen gegeben:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>5</sub>	60	54.05	54.02	—
H <sub>5</sub>	5	4.51	4.55	—
N	14	12.61	—	13.27
O <sub>2</sub>	32	28.83	—	—
	111	100.00		

O. Wallach<sup>1)</sup> sowie G. L. Ciamician und M. Dennstedt<sup>2)</sup> geben als Schmelzpunkt des Brenzschleimsäureamids 140—142° an. Da der von uns analysirte Körper einige Grade niedriger schmolz, haben wir denselben, um ihn mit Sicherheit als Amid der Furfuran- $\alpha$ -carbonsäure zu charakterisiren, durch Kochen mit Barytwasser zu Ammoniak und Brenzschleimsäure zersetzt. Wenn man aus der siedenden Lösung, sobald die Ammoniakentwicklung nachlässt, das überschüssige Baryumhydrat durch Kohlensäure fällt, das Filtrat vom Baryumcarbonat mit Salzsäure ansäuert und mit Aether ausschüttelt, so nimmt dieser reine bei 133° schmelzende Brenzschleimsäure auf, deren Analyse zu den folgenden Werthen geführt hat.

	Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C	53.57	53.58 pCt.
H	3.57	3.64 »

Das isozuckersaure Ammoniak liefert bei der trockenen Destillation dieselben Körper wie das innere Anhydrid des Isozuckersäure-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 751.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1058.



aus der Isozuckersäure Glieder der Pyrrolreihe in fassbarer Menge darzustellen, haben uns veranlasst, zu prüfen, ob man von der Isozuckersäure aus leichter zu Thiophenabkömmlingen gelangen könne.

Ein Vorversuch lieferte ein anscheinend günstiges Ergebnis. Als wir ein Gemisch von Isozuckersäure und Phosphorpentasulfid der trockenen Destillation unterwarfen, destillierte unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff eine trübe, stark wasserhaltige Flüssigkeit, welche mit concentrirter Schwefelsäure und wenig Isatin eine deutliche Indopheninreaction gab. Isolirbare Mengen von Thiophen oder Thiophen-derivaten waren jedoch auf diesem Wege nicht zu erhalten.

Wir haben daher auf Isozuckersäure das Verfahren ausgedehnt, welches C. Paal und J. Tafel<sup>1)</sup> bei der Darstellung der bei 126--127° schmelzenden, von L. Gattermann, A. Kaiser und Victor Meyer<sup>2)</sup> als  $\beta$ -Thiophensäure bezeichneten Thiophen- $\alpha$ -carbonsäure aus Schleimsäure gute Dienste geleistet hat.

Zu dem Ende wurde ein Gemenge aus 1 Theil Isozuckersäure und 2 Theilen Schwefelbaryum im Einschlussrohre sechs Stunden lang auf 210° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich unter Druck Schwefelwasserstoff. Der Röhreninhalt wurde längere Zeit mit Wasser gekocht und der wässrige Auszug nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Ausschütteln mit Aether erschöpft. Die bei dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Krystallmasse wurde durch Auflösen in Wasser und Kochen der wässrigen Lösung mit Thierkohle gereinigt. Die so gewonnene Verbindung zeigte stark saure Eigenschaften, war schwefelhaltig, gab mit Schwefelsäure und Isatin in vortrefflicher Weise die blaue Indopheninreaction und schmolz bei 127°. Bei der Elementaranalyse der Substanz wurden jedoch Zahlen erhalten, welche keineswegs auf eine Thiophencarbonsäure stimmten, sondern vielmehr zwischen den Werthen lagen, welche eine Furfurancarbonsäure und eine Thiophencarbonsäure verlangen. Die dadurch veranlasste Vermuthung, dass in dem untersuchten Präparat ein Gemenge von Furfuran- $\alpha$ -carbonsäure und der bei 126—127° schmelzenden Thiophencarbonsäure vorliege, haben wir uns bislang vergeblich bemüht, durch Abscheidung jeder der beiden Säuren aus dem obigen Reactionsproducte im reinen Zustande zu bestätigen. Zwar wurden bei dem Umkrystallisiren Präparate erhalten, deren Schmelzpunkte sich immer mehr dem der Brenzschleimsäure näherten, welche aber niemals völlig schwefelfrei waren. Ebenso wenig gelang es, aus den Mutterlängen eine Thiophencarbonsäure von dem von der Theorie geforderten Schwefelgehalt abzuscheiden.

Die Richtigkeit der obigen Vermuthung ergab sich jedoch, als wir ein aus Furfuran- $\alpha$ -carbonsäure und reiner, bei 126—127° schmel-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 456.

<sup>2)</sup> Siehe diese Berichte XVIII, 3005.



zender Thiophencarbonsäure hergestelltes Gemenge einer vergleichweisen Prüfung unterworfen, wobei constatirt wurde, dass dasselbe genau das gleiche Verhalten wie das aus Isozuckersäure dargestellte schwefelhaltige Präparat zeigte.

Durch Schwefelbestimmungen wurde ermittelt, dass das aus der Isozuckersäure auf obigem Wege bereitete Säuregemenge zu etwa einem Fünftel aus Thiophencarbonsäure und zu vier Fünfteln aus Brenzschleimsäure besteht.

Bei der zuletzt beschriebenen Reaction wird mithin aus der Isozuckersäure als Hauptproduct ebenfalls ein Furfurderivat und nur in untergeordneter Menge eine der Thiophengruppe zugehörige Verbindung erhalten.

Wir haben, um dieser Abhandlung nicht eine allzugrosse Ausdehnung zu geben, es darin absichtlich vermieden, die Isozuckersäure mit den isomeren, aus Kohlehydraten dargestellten, zweibasischen Säuren von der Formel  $C_6H_{10}O_8$  zu vergleichen. Wir werden diesen Vergleich in einer späteren Mittheilung anstellen und im Anschluss daran die Frage erörtern, ob und inwieweit auf Grund der zur Zeit sicher festgestellten Thatsachen die Isomerie der betreffenden Säuren zu deuten ist.

## 271. R. Nietzki und O. Goll: Zur Kenntniss der Azoverbindungen des Naphtalins.

(Eingegangen am 14. Mai.)

Nachdem wir vor einiger Zeit das  $\alpha$ -Azonaphtalin eingehender untersucht haben, lag es im Interesse der Sache, auch die beiden Isomeren desselben, die  $\beta$ - $\beta$ - und die  $\beta$ - $\alpha$ -Verbindung kennen zu lernen. Die  $\beta$ - $\alpha$ -Verbindung kann sowohl aus dem  $\beta$ -Amidoazonaphtalin, als auch aus dem gemischten ( $\beta$ - $\alpha$ )-Amidoazonaphtalin durch Elimination der Amidgruppe entstehen.

Diese beiden Amidoazokörper sind von Nölting<sup>1)</sup> und Wild dargestellt, aber noch nicht eingehender beschrieben worden.

Wir stellten unsere Versuche zunächst mit dem leichter zugänglichen  $\beta$ -Amidoazonaphtalin an. Dieser Körper lässt sich aus  $\beta$ -Naphtyl-

<sup>1)</sup> Moniteur scientifique 1883, 1163.