

Bei dem Versuche, das Lacton durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure zu normaler Pimelinsäure zu reduciren, habe ich einige Beobachtungen gemacht, welche mich zu einem eingehenderen Studium dieser Reaction veranlassen, worüber ich später Bericht erstatten werde.

München, den 5. Juli 1886.

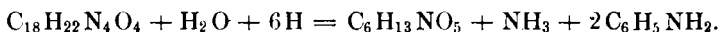
401. Emil Fischer: Ueber Isoglucosamin.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Phenylglucosazon, welches aus Phenylhydrazin und Dextrose oder Lävulose entsteht, wird durch Reductionsmittel, wie früher schon erwähnt¹⁾, leicht in basische Producte verwandelt. Bei der näheren Untersuchung dieses Vorganges ist es mir gelungen, eine gut charakterisirte Base zu gewinnen, welche nach der Analyse der Salze die Formel $C_6H_{13}NO_5$ hat, also isomer ist mit dem von Ledderhose entdeckten Glucosamin und deshalb als Isoglucosamin bezeichnet werden mag.

Dieselbe entsteht in reichlicher Menge bei der Reduction des Phenylglucosazons mit Zinkstaub und Essigsäure neben Anilin und Ammoniak. Ihre Bildung kann demnach ausgedrückt werden durch die Gleichung:



Für die Untersuchung dieser Base waren grössere Mengen von Phenylglucosazon erforderlich. Das Letztere wurde früher durch Erwärmen von 1 Theil Dextrose mit 2 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Theilen essigsaurem Natron und 20 Theilen Wasser gewonnen. Dieses Mengenverhältniss ist recht vortheilhaft, wenn es sich um den Nachweis der Dextrose handelt, aber weniger günstig für die Darstellung des Phenylglucosazons, weil der grössere Theil des ziemlich theuren Phenylhydrazins dabei unverändert bleibt. Es schien deshalb angezeigt, die Menge der Base zu verringern. Da ferner die Lävulose mit dem Hydrazin leichter in Reaction tritt,

¹⁾ Diese Berichte XVII. 579.

so ist es auch vortheilhaft, an Stelle der Dextrose den ebenso leicht zugänglichen Invertzucker zu benutzen. Dem entspricht folgende Vorschrift für die

Darstellung des Phenylglucosazons.

100 g Rohrzucker werden in 1 Liter Wasser gelöst, mit 10 g conc. Schwefelsäure versetzt und etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Jetzt fügt man 100 g Phenylhydrazin und 170 g Natriumacetat zu und erwärmt anderthalb Stunden auf dem Wasserbade. Dabei entsteht ein dicker, reingelber, aus Nadeln bestehender Niederschlag, der colirt, mehrmals mit Wasser und später einigemal mit kaltem Alkohol gewaschen wird. Das Product ist nahezu chemisch rein und kann direct für die Gewinnung des Isoglucosamins benutzt werden. Die erste wässrige Mutterlauge wird nochmals 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und liefert dann eine zweite, etwas weniger reine Krystallisation von Phenylglucosazon. Die Gesamtausbeute an letzterem beträgt etwa 80 Procent vom angewandten Phenylhydrazin.

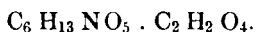
Darstellung des Isoglucosamins.

Ein Theil fein zerriebenes Phenylglucosazon wird in einem Gemisch von 6 Theilen absolutem Alkohol und 2 Theilen Wasser suspendirt und in die auf 40 bis 50° erwärmte Flüssigkeit allmählig ca. 2½ Theile Zinkstaub und ein Theil Eisessig eingetragen, wobei die Temperatur zweckmässig unter 50° gehalten wird. Dabei befördert man die Einwirkung des Reductionsmittels auf das wenig lösliche Glucosazon durch kräftiges Schütteln. Sobald die leicht kenntlichen gelben Partikelchen desselben verschwunden sind, ist die Reduction beendet. Die vom Zinkstaub filtrirte dunkelrothe Lösung wird in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei das gefällte Schwefelzink den grössten Theil der färbenden Bestandtheile mit niederreisst. Die gelb gefärbte Mutterlauge, welche sich bei längerer Berührung mit der Luft wieder dunkelroth färbt, wird am besten sofort nach der Filtration bei stark vermindertem Druck aus einem nicht über 50° erwärmten Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz abgedampft. Löst man den dunkeln Rückstand, welcher neben Anilin, Ammoniak, Essigsäure und anderen unbekanntem Producten das Isoglucosamin enthält, in Alkohol und fügt dann viel absoluten Aether zu, so scheidet sich zunächst ein dunkel gefärbter Syrup ab, welcher nach längerem Stehen zum grössten Theil krystallinisch erstarrt. Die Krystalle sind das Acetat des Isoglucosamins. Sie werden filtrirt und mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, wobei sie nahezu

farblos werden. Die Mengen dieses Productes betragen bei verschiedenen Operationen 10 bis 12 pCt. vom angewandten Phenylglucosazon. Zur völligen Reinigung wird das Acetat in sehr wenig Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit absolutem Alkohol versetzt. Aus dieser Lösung scheiden sich nach einiger Zeit schöne, farblose, meist concentrisch gruppirte, feine Nadeln ab. Zur Analyse wurden dieselben im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_7H_{13}NO_5 \cdot C_2H_4O_2$
C	39.80	39.86	—	40.17 pCt.
H	7.15	7.19	—	7.11 »
N	—	—	6.00	5.86 »

Das Acetat fängt bei 135° an, sich dunkel zu färben und schmilzt langsam unter Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit. In Wasser ist es sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer und in Aether gar nicht löslich. Seine nicht zu verdünnte wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat sofort einen Niederschlag von Silberacetat. Die Verbindungen des Isoglucosamins mit den Mineralsäuren besitzen wenig Neigung zu krystallisiren. Beim Abdampfen des Acetats mit Salzsäure bleibt das Hydrochlorat als Syrup zurück, welcher in Wasser, Alkohol und concentrirter Salzsäure leicht löslich ist. Man kann diese Eigenschaft gut zur Unterscheidung der Base von dem Glucosamin, dessen Hydrochlorat bekanntlich sehr schön krystallisirt, benutzen. Aehnlich verhält sich das Sulfat des Isoglucosamins. Dasselbe ist in Wasser äusserst leicht löslich und wird durch Alkohol und Aether gleichfalls als Syrup gefällt. Versetzt man die Lösung des Acetats in Alkohol mit Platinehlorid, so scheidet sich das Chloroplatinat in schwach gelb gefärbten Flocken ab, welche indessen so hygroskopisch sind, dass sie beim Abfiltriren zusammenbacken und nach kurzer Zeit zu einem Syrup zerfliessen. Bessere Eigenschaften besitzt das Pikrat. Dasselbe scheidet sich langsam in feinen, gelben, warzenförmig vereinigten Kryställchen ab, wenn man die alkoholische Lösung des Acetats mit Pikrinsäure versetzt und dann reinen Aether zufügt. Noch schöner ist das Oxalat. Löst man das Acetat in sehr wenig Wasser, fügt dann überschüssige Oxalsäure in Alkohol gelöst hinzu und versetzt das Gemisch mit viel absolutem Alkohol, so scheidet sich das Salz in der Regel zuerst in farblosen Tröpfchen ab, welche aber nach kurzer Zeit krystallinisch erstarren. Für die Analyse wurde das Oxalat nochmals in wenig Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Dasselbe hat die Zusammensetzung des sauren Salzes:



	Gefunden		Ber. für $C_8H_{15}NO_3$
	I.	II.	
C	35.61	—	35.69 pCt.
H	5.54	—	5.57 »
N	—	5.21	5.20 »

Das Oxalat ist in Wasser sehr leicht und in absolutem Alkohol fast gar nicht löslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich ebenso wie das Acetat zwischen 140 und 145° unter Gasentwicklung und Braunfärbung. Versetzt man seine Lösung mit überschüssigem Calciumhydroxyd und fällt aus dem Filtrat den Kalk mit Kohlensäure, so entsteht eine Lösung der Base, welche beim Abdampfen als Syrup zurückbleibt. Derselbe löst sich in Alkohol und wird durch Aether gefällt. Im reinen, krystallisirten Zustand wurde die Verbindung bisher nicht gewonnen.

Das Isoglucosamin zeigt fast alle bei der isomeren Base beobachteten Reactionen; es reducirt alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung unter denselben Bedingungen wie Dextrose und Lävulose. Die Lösung seiner Salze färbt sich beim Erwärmen mit verdünntem Alkali sehr rasch gelb und später braun. Dabei entweicht eine reichliche Menge Ammoniak und die Flüssigkeit zeigt starken Caramelgeruch. Mit Phenylhydrazin regenerirt die Base sehr leicht das Phenylglucosazon. Erwärmt man eine Lösung von 1 Theil des Acetats in 20 Theilen Wasser unter Zusatz von 2 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Theilen Natriumacetat auf dem Wasserbade, so erscheinen schon nach wenigen Minuten die feinen, gelben Nadeln des Phenylglucosazons, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 204° hat. Ein ähnliches Verhalten zeigt nach den neueren Beobachtungen von Tiemann¹⁾ das Glucosamin; nur erfolgt hier die Bildung des Hydrazinderivates viel langsamer. Auch die optischen Eigenschaften der Zuckerarten sind im Isoglucosamin erhalten. Die wässrige Lösung seiner Salze dreht die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach links.

Diese Eigenschaft deutet darauf hin, dass das Isoglucosamin zur Lävulose in einem ähnlichen Verhältniss steht, wie das Glucosamin zur Dextrose. Wenn dem so ist, so würde die Entstehung des Isoglucosamins einen Uebergang von der Dextrose- zur Lävulose-Reihe bezeichnen, wofür bisher kein Beispiel bekannt ist. Jedenfalls verdient hervorgehoben zu werden, dass sowohl die beiden Zuckerarten, wie die beiden Amine sämmtlich mit Phenylhydrazin dasselbe Phenylglucosazon liefern; nur erfolgt die Reaction bei den linksdrehenden Substanzen leichter und glatter als bei den rechtsdrehenden. Die Bildung des Isoglucosamins aus dem Phenylglucosazon ist der be-

¹⁾ Diese Berichte XIX. 50.

sondere Fall einer allgemeineren Reaction. Ich habe mich bereits überzeugt, dass das Phenyllactosazon¹⁾ bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure neben Anilin und Ammoniak eine Verbindung liefert, welche ganz ähnliche Reactionen wie die Glucosamine zeigt, und man darf also hoffen, auf diesem Wege eine grössere Zahl von Ammoniakderivaten der Zuckerarten zu gewinnen. Für die Physiologen wird die Kenntniss solcher Verbindungen nicht ohne Interesse sein, denn sie bilden vielleicht die Zwischenproducte bei den noch so räthselhaften Vorgängen, durch welche im pflanzlichen Organismus aus den Kohlehydraten die Proteinstoffe entstehen. Versuche, derartige Basen aus den Zuckerarten durch directe Einwirkung von Ammoniak zu bereiten, habe ich bereits unternommen und dabei die Beobachtung gemacht, dass die Lävulose viel leichter als die Dextrose von Ammoniak oder essigsaurem Ammoniak verändert wird.

Die Bildung von Aminbasen aus den Verbindungen des Phenylhydrazins ist nicht auf die Zuckergruppe beschränkt. Wie Hr. J. Tafel in der folgenden Abhandlung zeigen wird, gelingt dieselbe bei den Hydrazinderivaten der gewöhnlichen Aldehyde und Ketone ebenso leicht, und man wird deshalb in Zukunft das Phenylhydrazin nicht allein für die Erkennung jener Körper, sondern auch für ihre Umwandlung in Amine benutzen.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Wilh. Wislicenus unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

402. Julius Tafel: Eine neue Darstellungsweise der primären Aminbasen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die primären Amine der Fettreihe wurden zuerst von Würtz aus den Isocyan säureestern oder Isocyanursäureestern durch Kochen mit Aetzkali erhalten. Später hat sie A. W. Hofmann durch Einwirkung von Ammoniak auf Alkyljodide gewonnen. Die Schwierigkeit der Bereitung reiner Isocyan säureester einerseits und andererseits der Umstand, dass bei der Hofmann'schen Methode neben primären auch secundäre, tertiäre und quarternäre Basen entstehen, treten der allge-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 583.