

setzungen des Natracetessigäthers herleitet, keine Beweiskraft besitzen. Denn angesichts der Leichtigkeit, mit welcher das neutrale Tribenzoylmethan durch Natriumäthylat in das Natriumsalz der aciden Form verwandelt wird, ist durchaus keine Garantie geboten, dass bei dem Uebergang des Acetessigäthers in den Natracetessigäther nicht etwas Aehnliches stattfindet. Im Gegentheil kann nunmehr die aus meinem Schema der Acetessigätherbildung sich ergebende Formel des Natracetessigäthers, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONa}) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, sehr wohl und ungezwungen mit der jetzt ziemlich allgemein anerkannten Ketonformel des freien Aethers vereinbart werden.

26. Ferd. Tiemann: Ueber Isozuckersäure.

[Aus dem I. Berliner chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. December.)

Die im Titel genannte Verbindung ist von mir wiederholt¹⁾ zum Gegenstand der Untersuchung gemacht worden. Die Isozuckersäure bildet sich bei der Oxydation des Glucosamins, welches seinerseits beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Essigsäure das Phenylsazon der *d*-Glucose liefert. Die Isozuckersäure geht bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure in normale Adipinsäure über, und der Isozuckersäurediäthylester giebt bei der unter geeigneten Bedingungen erfolgenden Einwirkung von Chloracetyl bezw. Essigsäureanhydrid ein Tetracylderivat. Die erwähnten Umwandlungen haben mich veranlasst, die Isozuckersäure als eine Tetroxyadipinsäure anzusprechen. Diese Auffassung wurde durch die Analyse der Isozuckersäure und zahlreicher Abkömmlinge derselben gestützt, und der glatte Uebergang dieser Säure in Dehydroschleimsäure und Brenzschleimsäure, welcher ebenso leicht, wenn nicht leichter, wie die Umwandlung der Zuckersäure und Schleimsäure in Carboxylderivate des Furfurans erfolgt, steht damit ebenfalls im Einklang. Dagegen verhält sich die Isozuckersäure insofern völlig verschieden von den gut erforschten Tetroxyadipinsäuren, als sie weder eine einfache Lactonsäure noch ein Doppellacton bildet.

Das Lacton der Zuckersäure geht, wie E. Fischer und O. Piloty²⁾ dargethan haben, unter der Einwirkung nascenten Wasserstoffs zuerst in Glucuronsäure und sodann in *d*-Gulonsäure über. E. Fischer und J. Hertz³⁾ haben nachgewiesen, dass bei der Re-

¹⁾ Diese Berichte 17, 246: 19, 1257. ²⁾ Diese Berichte 24, 521.

³⁾ Diese Berichte 25, 1247.

duction sowohl des Lactons als auch des Diäthylesters der Schleimsäure *i*-Galactonsäure entsteht.

E. Fischer¹⁾ hat ferner constatirt, dass die Schleimsäure, ebenso wie viele Monocarbonsäuren der Zuckergruppe, bei dem Erhitzen mit Wasser und Pyridin auf 140⁰ theilweise in eine stereoisomere Säure (Alloschleimsäure) umgewandelt wird.

Hr. E. Fischer hat die Güte gehabt, die Reductions- und Umlagerungsversuche auch auf die Isozuckersäure auszudehnen, wofür ich ihm zu besonderem Danke verpflichtet bin. Auffallender Weise hat diese Säure aber allen Versuchen, sie zu reduciren und umzulagern, bislang Widerstand geleistet.

Der geschilderte Sachverhalt hat mich veranlasst, die Isozuckersäure einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen, welche, ausgehend von einer sorgfältigen Controlle der früheren Beobachtungen, darauf abzielt, diese zu vertiefen und zu ergänzen, sowie etwaige Irrthümer zu berichtigen, um auf diesem Wege, wenn möglich, Aufschluss über die Ursachen des erwähnten, eigenartigen Verhaltens der betreffenden Säure zu erlangen.

Darstellung krystallisirender organischer Calciumsalze aus salzsaurem Glucosamin.

Das als Ausgangsmaterial dienende salzsaure Glucosamin enthält gewöhnlich Gyps. Es kann davon durch Auflösen in verdünntem Alkohol (3.5 Th. Alkohol auf 1 Th. Wasser), welcher Calciumsulfat nicht aufnimmt, befreit werden. Die Oxydation des Glucosamins zu Isozuckersäure geschieht mittels Salpetersäure. Die früheren Vorschriften werden zweckmässig durch die folgende ersetzt:

Man löst 30 g Glucosaminchlorhydrat in 82 ccm Salpetersäure von 1.2 Volumgewicht und erhitzt auf dem Wasserbade bis zum Auftreten der rothen Dämpfe, lässt die stürmische Entwicklung der niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs vorübergehen und dampft nach Zusatz von noch 40 ccm Salpetersäure unter stetem Umrühren bis zur Syrupsconsistenz ein. Nach der soeben gegebenen Vorschrift kommt mehr Salpetersäure als früher zur Anwendung, was die Bildung etwas grösserer Mengen von Oxalsäure zur Folge hat. Die stärkere Oxydation ist gleichwohl zweckmässig, weil sich aus dem dabei resultirenden Syrup leichter krystallisirende organische Calciumsalze gewinnen lassen. Grössere Mengen als 30 g Glucosaminchlorhydrat auf einmal zu oxydiren, ist nicht praktisch, weil es in einem solchen Falle nur schwierig gelingt, den Process gleichartig verlaufen zu lassen. Der erhaltene Syrup wird in 500 ccm Wasser gelöst. Die verdünnte saure Lösung habe ich früher durch Kochen mit Calcium-

¹⁾ Diese Berichte 24, 2136.

carbonat neutralisirt, wobei eine tiefbraune, durch Thierkohle nur schwierig zu entfärbende Flüssigkeit erhalten wird. Dieser Uebelstand tritt weniger auf, wenn man die saure Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Calciumhydrat sättigt, filtrirt und aus dem Filtrat durch Kohlensäure bei Siedetemperatur das überschüssige Calcium entfernt. Die so gewonnene Calciumsalzlösung lässt sich durch Thierkohle unschwer entfärben und liefert, eine richtige Leitung des Processes vorausgesetzt, reichliche Krystallisationen organischer Calciumsalze. Wenn man die davon abgesaugte Mutterlauge stark mit Wasser verdünnt, längere Zeit mit Thierkohle kocht und von Neuem eindampft, so gelingt es in der Regel, weitere Krystallisationen des Calciumsalzes zu gewinnen.

Bei normal verlaufenden Operationen betragen die Ausbeuten etwa 33 pCt. vom Gewicht des angewandten salzsauren Glucosamins. Höher haben sie sich bislang nicht steigern lassen. Wohl aber enthalten die letzten, nicht mehr krystallisirenden Mutterlaugen noch reichliche Mengen gelöster und durch Alkohol fällbarer, organischer Calciumverbindungen, deren Erforschung weiteren Versuchen vorbehalten bleibt.

Darstellung von in Wasser löslichen, krystallirenden, organischen Calciumsalzen aus Chitin.

Bei der Darstellung der beschriebenen organischen Calciumsalze braucht man nicht von salzsaurem Glucosamin auszugehen, sondern kann dieselben auch direct aus Chitin, d. h. aus den mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogenen, mit Wasser ausgewaschenen und darauf getrockneten Hummerschalen bereiten.

Zu dem Ende werden die möglichst zerkleinerten, präparirten Hummerschalen in Salpetersäure von 1.2 Volumgewicht gelöst. Die Lösung wird auf dem Wasserbade erhitzt, bis rothe Dämpfe sich entwickeln und im Uebrigen ebenso wie die Auflösung von salzsaurem Glucosamin in Salpetersäure behandelt. Ein Zusatz von etwas Salzsäure beschleunigt die Oxydation. Bei der directen Verarbeitung von Chitin tritt der eigenthümliche Caramelgeruch nicht auf, welchen die aus salzsaurem Glucosamin gewonnenen, sauren Syrupe immer zeigen.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen organischen Calciumsalze haben gleiche Eigenschaften; sie bilden weisse, deutlich krystallinische Pulver, welche, einmal ausgeschieden, sich in Wasser nur schwierig wieder lösen, aber im hohen Grade die Eigenschaft besitzen, übersättigte Lösungen zu bilden.

Wenn man die durch Umkrystallisiren und sorgfältiges Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigten Calciumsalze bei einer 100^o etwas

übersteigenden Temperatur trocknet und danach analysirt, so werden in der Regel Zahlen erhalten, welche mit den früher ¹⁾ angegebenen und auf die Formel eines secundären tetroxyadipinsäuren Calciums berechneten Werthen entweder übereinstimmen oder davon nur unerheblich abweichen.

Die häufige Wiederholung dieser Bestimmungen — es sind die von mindestens 40, immer unter etwas abweichenden Bedingungen ausgeführten Operationen herstammenden Calciumsalze gesondert analysirt worden — zeigte gleichwohl, dass die früher über das direct dargestellte Calciumsalz mitgetheilten analytischen Ergebnisse nicht verlässige sind. Es wurde daher verdoppelte Sorgfalt auf das Umkrystallisiren der Calciumsalze verwendet. Dadurch gelang es schliesslich, bei dem langsamen Abkühlen der Lösungen wohlausgebildete Nadeln zu erhalten; aber auch diese gaben bei der Analyse Zahlen, welche untereinander nicht völlig übereinstimmten und zum Theil erheblich von den aus der Formel eines secundären tetroxyadipinsäuren Calciums abgeleiteten Werthen abwichen.

Es erhellt dies aus der folgenden Zusammenstellung, bei welcher ich mich auf die Anführung der Calciumbestimmungen beschränke, um diese Mittheilung mit analytischem Material nicht zu überlasten.

Analyse: Ber. für $\text{CaC}_6\text{H}_5\text{O}_8$. Proc. Ca 16.13.

Nach dem Trocknen bis zu 130° :

Gef. Proc.: Ca 15.75, 15.70, 14.88, 14.74, 14.36, 15.10, 14.95,
 » » » 14.99, 14.78, 15.36, 15.03, 14.93, 15.13.

Aus den vorstehenden Zahlen ergibt sich, dass das in Wasser lösliche, krystallisirte, organische Calciumsalz, welches auf die angegebene Weise aus den sauren, bei der Oxydation von Chitin oder salzsaurem Glucosamin mit Salpetersäure entstehenden Syrupen direct dargestellt worden ist, nicht länger als eine völlig einheitliche chemische Verbindung angesprochen werden darf.

Darstellung von Isozuckersäure aus den vorstehend beschriebenen Calciumsalzen.

Die Verarbeitung der Calciumsalze auf organische Säuren geschah zuerst in der Weise, dass davon eine grössere Portion, nachdem man sie gepulvert, innig gemischt und sodann ihren Calciumgehalt ermittelt hatte, in Wasser gelöst und behufs Ausfällung des Calciums mit der genau äquivalenten Menge Oxalsäure versetzt wurde. Es wird dadurch eine starke Säure in Freiheit gesetzt, welche, wie die controllirende Untersuchung ergeben hat, im Stande ist, selbst in starker Verdünnung kleine Mengen von Calciumoxalat in Auflösung zu halten. Diese fallen erst aus, wenn man die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, und sind durch Behandlung mit Essigsäure sowie durch die beim

¹⁾ Diese Berichte 17, 247.

Glühen ohne Schwärzung erfolgende Umwandlung in Calciumcarbonat charakterisirt worden. Die auf die angegebene Weise bereitete, von dem Kalkniederschlage abfiltrirte Lösung enthält demnach ausser den aus den Calciumsalzen in Freiheit gesetzten organischen Säuren Oxalsäure und Spuren von Calcium.

Wenn man diesen Umstand nicht beachtet, so erhält man beim Eindampfen der Lösung Krystalle, welche erst bei dem Verglühen grösserer Mengen derselben einen wahrnehmbaren, glühbeständigen Rückstand hinterlassen und bei der Analyse, wie früher ¹⁾ gefunden worden ist, mit der Formel einer Tetroxyadipinsäure nahezu übereinstimmende Werthe ergeben. Anders aber gestalten sich die Verhältnisse, wenn man den neuerdings aufgefundenen Verunreinigungen der Lösung Rechnung trägt, bezw. den dadurch veranlassten Uebelständen in geeigneter Weise begegnet. Dazu hat sich der folgende Weg als zweckmässig erwiesen:

Die Lösung der mehrfach erwähnten Calciumsalze wird 15 Minuten lang mit einer zur Zersetzung nicht völlig genügenden Menge Oxalsäure gekocht, filtrirt und bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Man nimmt den Syrup in wenig Wasser auf, fügt das vierfache Volum Alkohol und einige Tropfen Oxalsäurelösung hinzu und erhält die Temperatur der Flüssigkeit auf dem Wasserbade einige Zeit auf 60—70°, bis das ausgeschiedene Calciumoxalat sich abgesetzt hat. Dann filtrirt man, verjagt nach Zusatz einer grösseren Menge Wassers den Alkohol auf dem Wasserbade und dampft schliesslich zur Krystallisation ein, die man in einem mit concentrirter Schwefelsäure beschickten Exsiccator zu Ende gehen lässt. Sollten die gewonnenen Krystalle noch eine Spur Calcium enthalten, so muss das soeben beschriebene Verfahren wiederholt werden, da solche Krystalle, ganz abgesehen von dem durch die vorhandene Verunreinigung mit Calciumsalz bei der Analyse bedingten Fehler, hartnäckig Wasser zurückhalten.

Die Zusammensetzung der nach dem beschriebenen Verfahren dargestellten Krystalle, welche im reinen Zustande bei 185°, aber einige Grade niedriger schmelzen, wenn kleine Mengen von Oxalsäure darin noch zugegen sind, entspricht der Formel $C_6H_8O_7$.

Analysen: Ber. Procente:	C 37.50.	H 4.17.
Gef.	37.70, 37.53, 37.65,	4.70, 4.15, 4.78,
»	37.53, 37.65, 37.44,	4.45, 4.69, 4.35,
»	37.06, 37.37.	4.58, 5.10.

Die beschriebenen Krystalle zeigen alle Eigenschaften, welche früher von der krystallisirten Isozuckersäure angegeben worden sind. Diese enthält mithin im krystallisirten Zustande unzweifelhaft ein

¹⁾ Diese Berichte 17, 248.

Molekül Wasser weniger, als ich früher aus den Ergebnissen der Analyse noch nicht völlig reiner Präparate irrtümlich gefolgert hatte.

Die krystallisirte Isozuckersäure ist daher nicht eine Tetroxyadipinsäure, sondern als eine aus einer Tetroxyadipinsäure durch Abspaltung eines Moleküls Wasser entstandene Verbindung aufzufassen. Ich will die hypothetische Tetroxyadipinsäure, welche der Isozuckersäure entspricht, im Folgenden als Norisozuckersäure bezeichnen.

Es ist bekannt, dass die der Zuckersäure entsprechende Lactonsäure erst neuerdings¹⁾ aufgefunden worden und dass es E. Fischer²⁾ vorbehalten gewesen ist, die seit längerer Zeit bekannte, von der Schleimsäure sich ableitende Lactonsäure (Paraschleimsäure) als solche zu charakterisiren. Der Gedanke liegt daher nahe, die krystallisirte Isozuckersäure als die mit der Norisozuckersäure correspondirende Lactonsäure anzusprechen. Allein diese Auffassung ist unzulässig, weil eine bei niederer Temperatur bereitete Lösung der Isozuckersäure auf 1 Mol. derselben zur Neutralisation genau 2 Mol. Alkalihydrat bedarf und mithin die fertig gebildete zweibasische Säure enthalten muss.

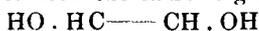
Die folgende Ueberlegung führt zu einer anderen Auffassung von der Constitution der krystallisirten Isozuckersäure.

Das Glucosamin lässt sich in das Phenylosazon der *d*-Glucose umwandeln und ist daher das Ammoniakderivat eines Zuckers. Bei dieser Umwandlung finden unzweifelhaft stereochemische Verschiebungen statt, da es bislang auf keine Weise gelungen ist, aus dem Glucosamin andere, einfacher zusammengesetzte Abkömmlinge der *d*-Glucose zu erhalten. Der unter der Einwirkung von salpetriger Säure aus dem Glucosamin entstehende Zucker, die Chitose, geht bei der Oxydation mit Bromwasser in die Chitonsäure über, für welche sich (siehe die folgende Mittheilung) aus der Analyse ihres Calciumsalzes die Formel einer einbasischen Säure der Zuckergruppe $C_6H_{12}O_7$ ableitet. Die Chitonsäure sollte bei der Oxydation Norisozuckersäure liefern. Thatsächlich wird dabei aber Isozuckersäure erhalten. Die zunächst gebildete Norisozuckersäure muss demnach mit grosser Leichtigkeit Wasser abspalten und in Isozuckersäure übergehen. Diese Abspaltung kann nicht, wie bei der Bildung von Lactonsäuren aus Zuckersäure und Schleimsäure, zwischen einem alkoholischen Hydroxyl und einer Carboxylgruppe eintreten, sondern muss zwischen zwei alkoholischen Hydroxylen erfolgen, denn die krystallisirte Isozuckersäure ist eine fertig gebildete zweibasische Säure. Die Isozuckersäure wird bei dem Erhitzen für sich allein, bezw. in einem Strome trockener Salzsäure fast ohne jede Verkohlung in Brenzschleimsäure bezw. Dehydroschleimsäure, d. h. Carboxylderivate des Furfurans umgewandelt. Es ist nicht

¹⁾ Tollens und Johst, Ann. d. Chem. 245, 1.

²⁾ Diese Berichte 24, 2141.

wahrscheinlich, dass das in der Isozuckersäure bereits vorhandene, ätherartig gebundene Sauerstoffatom sich bei diesen Uebergängen verschiebt. Für die krystallisirte Isozuckersäure ergibt sich aus dieser



Betrachtung die Formel: $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{HC} \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{O} / \end{array}$

Meines Wissens ist in dieser Verbindung zum ersten Male ein Zwischenglied bei der Umwandlung von Tetroxyadipinsäuren in Dehydrochleimsäure gefasst. Es muss davon mehrere stereochemische Configurationen geben, da die obige Formel noch die gleiche Anzahl asymmetrischer Kohlenstoffatome wie Tetroxyadipinsäure enthält.

Die vorstehende Auffassung der Isozuckersäure erörtere ich in dieser Mittheilung nicht zum ersten Male; ich habe auf dieselbe bereits früher¹⁾ aufmerksam gemacht. Damals habe ich sie nicht verfolgt, weil sie durch die Gesammtheit der bis zum Jahre 1886 ermittelten Thatsachen noch nicht ausreichend gestützt wurde.

Ueber die Zusammensetzung der krystallisirten Isozuckersäure können Zweifel nicht mehr obwalten, und für ihre Auffassung als ein Dihydroxyderivat einer tetrahydrirten Furfuran- α - α' -dicarbonsäure lassen sich, wie ersichtlich, die gewichtigsten Gründe anführen. Ist es aber auch berechtigt, alle aus der Isozuckersäure erhältlichen Salze, Aether, Amide u. s. f. als ihre directen Derivate aufzufassen, oder hat man diese Verbindungen theilweise oder ganz als Abkömmlinge der um 1 Mol. Wasser reicheren Norisozuckersäure anzusprechen?

Es giebt unzweifelhaft directe Derivate der nach der Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3(\text{CO}_2\text{H})_2$ zusammengesetzten zweibasischen Isozuckersäure, welche als solche durch die Analyse charakterisirt worden sind. Hierher gehören:

1. das früher²⁾ unter dem Namen Esoanhydrid des Isozuckersäurediamids beschriebene, bei 226° schmelzende Isozuckersäurediamid, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$, welches bei Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf den weiter unten besprochenen Diäthylester der Norisozuckersäure entsteht und bei der im Kohlensäurestrom vorgenommenen trockenen Destillation ziemlich glatt in Brenzschleimsäureamid³⁾ übergeht;

2. das bei der directen Einwirkung von Anilin auf den Diäthylester der Norisozuckersäure entstehende, dem obigen Diamid früher⁴⁾ analog bezeichnete, bei 231° schmelzende Isozuckersäuredianilid, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3(\text{CONHC}_6\text{H}_5)_2$;

3. der später beschriebene, wasserfreie, bei 101° schmelzende Isozuckersäurediäthylester, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$;

1) Diese Berichte 19, 1267.

2) Diese Berichte 19, 1264.

3) Diese Berichte 19, 1277.

4) Diese Berichte 19, 1265.

4. die ebenfalls später abgehandelte, bei 174° schmelzende, wasserfreie Diacetylisozuckersäure, $C_6H_4O(OCOCH_3)_2(CO_2H)_2$, und
 5. das weiter unten abgehandelte wasserfreie, isozuckersaure Blei.

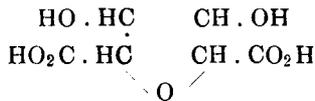
Die grosse Mehrzahl der aus Isozuckersäure, bezw. den beschriebenen organischen Calciumsalzen dargestellten Verbindungen enthält aber mindestens 1 Mol. Wasser mehr als den von der Isozuckersäure, $C_6H_8O_7$, für dieselben abgeleiteten Formeln entspricht. Als directe Derivate der Norisozuckersäure erscheinen:

1. die hierunter als Norisozuckersäurediäthylester abgehandelte, früher als Isozuckersäurediäthylester bezeichnete, bei 73° schmelzende Substanz.

2. das Tetracetylderivat derselben und

3. die weiter unten beschriebene Diacetylisozuckersäure.

Diese Verbindungen gehen allerdings mit grosser Leichtigkeit, die erste und dritte unter Austritt von Wasser, die zweite unter Abspaltung von Essigsäureanhydrid, in Abkömmlinge der Isozuckersäure über. Die Frage drängt sich daher auf, ob man den bei 73° schmelzenden Norisozuckersäurediäthylester und die Diacetylisozuckersäure nicht einfach als krystallwasserhaltige Derivate der Isozuckersäure und den Tetracetylisozuckersäurediäthylester nicht als eine lose Molecularverbindung von Diacetylisozuckersäurediäthylester und Essigsäureanhydrid aufzufassen hat. Diese Frage ist um so berechtigter, als es a priori unwahrscheinlich ist, dass die Isozuckersäure, ein Dihydroxyderivat der Tetrahydrofurfuran- α - α' -dicarbonsäure, von der Formel:



unter Aufnahme von Wasser leicht in eine Tetroxyadipinsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, übergeht. Andererseits darf man aber nicht vergessen, dass anderweitige Dihydroxyderivate des Tetrahydrofurfurans noch nicht bekannt sind, ein einigermaassen zuverlässiger Analogieschluss bezüglich der Wasseraufnahmefähigkeit der Isozuckersäure daher nicht gezogen werden kann, dass man bei der Oxydation von Chitonsäure die Bildung zunächst von Norisozuckersäure, d. h. einer Tetroxyadipinsäure anzunehmen hat, und dass eine Tetroxyadipinsäure, welche bereits beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung unter Wasserabspaltung in ein Dihydroxyderivat einer Tetrahydrofurfuran- α - α' -dicarbonsäure übergeht, aus diesem unter dem Wasser zuführenden Einfluss chemischer Agentien voraussichtlich ebenso leicht zurückgebildet wird.

Die Untersuchung der Tetroxyadipinsäuren ist in den letzten Jahren so weit gefördert, dass für die der Isozuckersäure entsprechende

Tetroxyadipinsäure und ihre optische Antipode nur noch zwei Configurationsformeln in Frage kommen können (siehe die bezüglichen Veröffentlichungen von E. Fischer).

Die Gesammtheit der bislang gemachten bezüglichen Beobachtungen bestimmt mich, alle wasserhaltigen, aus der Isozuckersäure dargestellten Verbindungen so lange von der Norisozuckersäure abzuleiten und demgemäss zu bezeichnen, als nicht nachgewiesen ist, dass die betreffenden Configurationsformeln Tetroxyadipinsäuren zukommen, welche sich völlig verschieden verhalten.

Mit dieser Auffassung steht auch der folgende Sachverhalt im Einklang:

Wenn man bei der Darstellung ein und desselben Salzes aus der Isozuckersäure verschiedene Bedingungen innehält, so erhält man des Oefteren Producte, welche sich in ihren Eigenschaften (Löslichkeit, Krystallform u. s. f.) und in ihrer Zusammensetzung wesentlich von einander unterscheiden. Diese häufig beobachtete Thatsache, welche zu vielen Schwierigkeiten bei der Untersuchung der Isozuckersäure Veranlassung gegeben hat, ist leicht zu verstehen, wenn in den verarbeiteten Lösungen isozuckersaure und norisozuckersaure Salze nebeneinander vorkommen, die leicht in einander übergeben.

Wenn man die, durch Zersetzung des isozuckersauren bezw. norisozuckersauren Calciums mit Oxalsäure erhaltene und auf die angegebene Weise von Calciumverbindungen befreite, saure Lösung eindampft und alsdann *in vacuo* stehen lässt, so erfolgt die Krystallisation der Isozuckersäure äusserst langsam, und es sind immer mehrere Tage erforderlich, um davon grössere Mengen zu gewinnen. Die Krystalle sind in allen Fällen von einem sauren Syrup zu befreien, welcher oft erst nach Monaten vollständig zu Isozuckersäure erstarrt. Einmal ausgeschiedene, feste Isozuckersäure lässt sich dagegen aus kleinen Mengen Wassers bei kurzem Erhitzen ohne Schwierigkeit umkrystallisiren. Wenn man sie dagegen lange Zeit mit Wasser kocht, so begegnet man bei dem Auskrystallisiren denselben Schwierigkeiten, wie bei der Verarbeitung der aus dem Calciumsalze dargestellten Lösung. Auch aus diesem Verhalten darf man, wie ich glaube, folgern, dass in den betreffenden Lösungen neben Isozuckersäure Norisozuckersäure enthalten ist, welche als solche nicht krystallisirt, sich aber während des Eindampfens und bei langem Stehen der Lösungen, ähnlich wie Zuckersäure in Zuckerlactonsäure oder Schleimsäure in Schleimlactonsäure, in die gut krystallisirende Isozuckersäure verwandelt.

Will man die Bedingungen kennzeichnen, unter denen einerseits die Derivate der Norisozuckersäure und andererseits die Abkömmlinge der Isozuckersäure entstehen, so darf man sie in der Beschreibung nicht trennen, weil nur in diesem Falle der leichte Uebergang der

einen in die anderen und die Grenzen, innerhalb welcher sie existenzfähig sind, klar hervortreten.

Ester und Acetylderivate der Norisozuckersäure und
Isozuckersäure.

Norisozuckersäurediäthylester, $C_4H_8O_4(CO_2C_2H_5)_2$, wird auf die früher beschriebene Weise¹⁾ durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf in Alkohol suspendirtes, norisozuckersaures Calcium dargestellt. Die neuerdings angestellten Versuche haben gezeigt, dass man bessere Ausbeuten erhält, wenn man auf 1 Theil des trocknen Calciumsalzes nur 7—8 Theile Alkohol anwendet. Der durch Ausschütteln mit Chloroform isolirte Ester bleibt beim Verdunsten dieses Lösungsmittels an der Luft in eisblumenartigen Krystallgebilden zurück, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol in weissen, bei 73^0 schmelzenden Nadeln erhalten werden.

Eine bemerkenswerthe Beobachtung wurde bei der Schmelzpunktsbestimmung eines mehrere Jahre aufbewahrten Präparates gemacht. Dasselbe schmolz etwa 20^0 höher als oben angegeben und lieferte bei der Analyse nicht mehr die früher²⁾ erhaltenen, auf die Formel $C_{10}H_{18}O_8$ genau stimmenden, sondern davon erheblich abweichende Werthe. Es wurden alsbald Versuche angestellt, um den Grund dieser auffallenden Erscheinung zu ermitteln, welche ergaben, dass der norisozuckersaure Diäthylester bereits bei vierundzwanzigstündigem Verweilen im Luftpumpenexsiccator ein Molekül Wasser verliert und in:

Isozuckersäurediäthylester, $C_4H_6O_3(CO_2C_2H_5)_2$, übergeht, welcher, so dargestellt, eine mattweisse, bei 101^0 schmelzende Krystallmasse bildet. Löst man diese in vollkommen trockenem Chloroform und destillirt man das Lösungsmittel unter Ausschluss jeder Spur von Feuchtigkeit ab, so hinterbleibt der Isozuckersäurediäthylester als ein Oel, welches bislang nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, aus der Luft aber mit grösster Begierde Wasser anzieht und dann zu dem bei 73^0 schmelzenden Norisozuckersäurediäthylester erstarrt. Früher³⁾ ist angegeben, dass der Norisozuckersäurediäthylester sich in einem schwachen Kohlensäurestrom bei 250^0 und im luftverdünnten Raume merkwürdiger Weise ohne merkliche Temperaturerniedrigung unzersetzt destilliren lasse. Diese Angabe ist scheinbar richtig. Thatsächlich aber zerfällt der Norisozuckersäurediäthylester bei der Destillation in Isozuckersäurediäthylester und Wasser, welche beiden Verbindungen sich im Kühler alsbald wieder zu dem bei 73^0 schmelzenden Ester vereinigen. Die bei der Destillation eintretende Dissociation des Norisozuckersäurediäthylesters ist auch der Grund,

¹⁾ Diese Berichte 17, 249 und 19, 1262. ²⁾ Diese Berichte 17, 249.

³⁾ Diese Berichte 19, 1263.

warum alle Versuche, die Dampfdichte desselben zu bestimmen, früher ¹⁾ gescheitert sind.

Bei dem Uebergang von Norisozuckersäurediäthylester in Isozuckersäurediäthylester wurden folgende Gewichtsverluste beobachtet:

Berechnet für den Austritt von $1\text{H}_2\text{O}$ aus der zuerst genannten Verbindung.

Procente: 6.77.

Gef. » 6.99, 6.62, 6.84, 6.19.

Dass dabei ausschliesslich Wasser fortgeht, erhellt aus den nachstehenden Zahlen:

Analyse des bei 73° schmelzenden Norisozuckersäurediäthylesters:
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_8$. Procente: C 45.11, H 6.77.

Gef. » » 45.03, » 6.72.

Analyse des bei 101° schmelzenden Isozuckersäurediäthylesters: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_7$. Procente: C 48.35, H 6.45.

Gef. » » 47.90, 48.42, » 6.44, 6.61.

Der Dimethylester der Norisozuckersäure, $\text{H}_3\text{CCO}_2(\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$, krystallisirt in weissen, bei 51° schmelzenden Nadeln und wird auf analoge Weise wie der Diäthylester gewonnen. Er ist wässrigen Lösungen durch Aether oder Chloroform nur schwierig zu entziehen. Grössere Mengen davon sind daher nicht leicht zu erhalten. Aus diesem Grunde habe ich die betreffende Verbindung nicht näher untersucht.

Tetracetylnorisozuckersäurediäthylester,



bildet sich unter den früher ²⁾ angegebenen Bedingungen bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Norisozuckersäurediäthylester. Die Verbindung wird als gelblich-weiße, krystallinische, um 47° schmelzende Masse erhalten, welche an feuchter Luft langsam unter Bildung von Essigsäure zerlegt wird. Einer bei niederer Temperatur bereiteten wässrigen Lösung kann die Verbindung durch Ausschütteln mit Aether unverändert wieder entzogen werden, wie R. Haarmann und ich gezeigt haben ³⁾, aber bei dem Erhitzen ihrer wässrigen Lösungen zerfällt sie sofort unter Abspaltung von Essigsäureanhydrid, welches unter den angegebenen Versuchsbedingungen alsbald in Essigsäure umgewandelt wird. Versucht man daher das Tetracetylderivat aus siedendem Wasser umzukrystallisiren, so scheidet sich beim Erkalten nicht die unveränderte Verbindung, sondern:

Diacetylisozuckersäurediäthylester,



in weissen, etwas höher als das Tetracetylderivat, nämlich bei 49° schmelzenden Nadeln aus, welche von heissem Wasser erst nach längerer Zeit zersetzt werden. Da die Isozuckersäure, bezw. Noriso-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 19, 1268.

³⁾ loc. cit.

zuckersäure ebenso wie die Essigsäure neutral reagirende Alkalisalze bilden, so kann die Bestimmung der in diese Säuren, bezw. ihre Ester eingetretenen Acetylgruppen leicht durch Verseifen derselben mit einer bestimmten Menge titrirter Alkalilauge und Zurücktitriren des dabei ungesättigt bleibenden Alkalihydrats geschehen.

Analyse des Diacetylisozuckersäurediäthylesters: Ber. für $C_{14}H_{20}O_9$.

Procente: C 50.60, H 6.03.

Gef. » » 50.78, 50.58, » 6.09, 6.33.

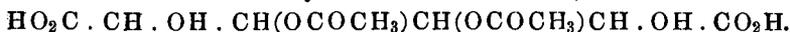
Acetylbestimmung: Berechnet für 2 Acetylgruppen in $C_{14}H_{20}O_9$.

Procente: (C_2H_3O) 25.90.

Gef. » » 26.24.

Der Diacetylisozuckersäurediäthylester unterscheidet sich von dem Tetracetylnorisozuckersäurediäthylester zumal durch grössere Beständigkeit gegen heisses Wasser. Dass die letztere Verbindung trotz ihrer leichten Zersetzlichkeit ein chemisches Individuum ist, erhellt aus der Thatsache, dass die erstere und Essigsäureanhydrid, zu gleichen Molekülen zusammen geschmolzen, sich sofort zu dem allmählich krystallisirenden Tetracetylster vereinigen.

Diacetylnorisozuckersäure,



Es ist früher nicht gelungen, ein gut charakterisirtes Acetylderivat der Isozuckersäure zu gewinnen. Diacetylabbkömmlinge der Norisozuckersäure und auch der Isozuckersäure sind gleichwohl zu erhalten, wenn man wie folgt verfährt:

Eine Auflösung von krystallisirter Isozuckersäure in Acetylchlorid wird 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und das überschüssige Acetylchlorid sodann auf dem Wasserbade verjagt. Man löst den dabei erhaltenen Syrup in Wasser, schüttelt mit Aether aus und krystallisirt die bei dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende, feste Verbindung aus Essigäther um. Die sich dabei ausscheidenden weissen, bei 174° schmelzenden Nadeln bestehen aus Diacetylnorisozuckersäure.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}O_{10}$.

Procente: C 40.82, H 4.76.

Gef. » » 41.08, 40.32, » 4.86, 4.69.

Acetylbestimmung: Berechnet auf 2 Acetylene in $C_{10}H_{14}O_{10}$.

Procente: (C_2H_3O) 30.15.

Gef. » » 29.59.

Wenn man die Diacetylnorisozuckersäure auf 100° erhitzt, so verliert sie 1 Mol. Wasser und geht in Diacetylisozuckersäure über, welche ebenfalls bei 174° schmilzt und in wässriger Lösung alsbald in Diacetylnorisozuckersäure zurückverwandelt wird. Aller-

dings lässt sich bei diesen Processen nicht vermeiden, dass theilweise auch andere Zersetzungen eintreten.

Wasserbestimmung: Berechnet für den Uebergang von $C_{10}H_{14}O_{10}$ in $C_{10}H_{12}O_9$.
 Procente: H_2O 6.12.
 Gef. » » 6.87.

Das obige Beispiel erläutert von Neuem, wie leicht der Uebergang gewisser Derivate der Isozuckersäure in die der Norisozuckersäure und umgekehrt erfolgt. Es ist indessen bemerkenswerth, dass selbst Verbindungen dieser Gruppe, welche einander nahe stehen, sich in dieser Beziehung durchaus verschieden verhalten. Während z. B. das Diacetylderivat des Isozuckersäurediäthylesters in heisser, wässriger Lösung beständig ist, wird die Diacetylisozuckersäure selbst durch Wasser sofort in Diacetylnorisozuckersäure übergeführt.

Salze der Norisozuckersäure und der Isozuckersäure.

Es ist, wie bereits bemerkt wurde, nicht leicht, diese Verbindungen in Krystallen von stets gleicher Zusammensetzung zu erhalten, voraussichtlich, weil in den Lösungen, aus denen sie sich abscheiden, norisozuckersaure Salze neben isozuckersauren Salzen vorkommen. Die Reinigung der weniger löslichen Salze ist dadurch sehr erschwert, dass sie im hohen Grade die Eigenschaft besitzen, andere Salze aus der Lösung mit niederzureissen. Nähere darauf bezügliche Angaben sind bei den betreffenden Salzen gemacht. Ausser dem später beschriebenen, schwer löslichen isozuckersauren Blei hat die Abscheidung eines der Formel der Isozuckersäure entsprechenden, wasserfreien Salzes direct aus Lösungen mit Sicherheit bislang nicht constatirt werden können.

Die im Folgenden beschriebenen Salze sind sämmtlich wiederholt dargestellt und dabei von gleicher Beschaffenheit und Zusammensetzung befunden worden. Sie dürften daher, insofern noch bestehende Zweifel nicht besonders angeführt sind, als chemische Individuen anzusprechen sein. Dabei bemerke ich aber nochmals ausdrücklich, dass oft unter nur wenig abweichenden Bedingungen Salze von völlig anderen Eigenschaften und namentlich von verschiedenem Wassergehalt gewonnen werden.

Besondere Schwierigkeiten bietet die Darstellung krystallisirter Alkalisalze der Norisozuckersäure von völlig constanter Zusammensetzung.

R. Haarmann und ich haben aus titrirter, aus dem Calciumsalz dargestellter, also nicht vorher krystallisirter Isozuckersäure und titrirter Kalilauge (diese Berichte 19, 1261) ein primäres Kaliumsalz der Norisozuckersäure gewonnen, welches nach dem Trocknen zuerst im Exsiccator und sodann bei 100° bis zu constantem Gewicht bei der Analyse folgende Zahlen geliefert hat:

Analyse: Ber. für $C_6H_9KaO_8 + \frac{1}{2} H_2O$.

Procente: Krystallwasser: 3.50.

Gef. » » 3.72.

Berechnet für das krystallwasserfreie Salz.

Procente: C 29.03, H 3.63, Ka 15.73.

Gef. » » 28.72, » 3.35, » 15.81.

Die Controllversuche haben indessen für dieses und andere Salze ergeben, dass trotz der gewöhnlich nach einigen Stunden eintretenden scheinbaren Gewichtsconstanz zuweilen weitere Mengen von Wasser fortgehen, wenn man die betreffenden Salze tage- und wochenlang im Exsiccator und sodann bei 100^0 trocknet.

Ein aus krystallisirter Isozuckersäure und titrirter Kalilauge nach kurzem Eindampfen dargestelltes, in eisartig aussehenden Krystallen gewonnenes, primäres Kaliumsalz verlor im Exsiccator und bei 100^0 nur ca. 1.9 pCt., ging dabei in primäres isozuckersaures Kalium über und dürfte ursprünglich ein Gemenge von norisozuckersaurem und isozuckersaurem Salz gewesen sein.

Analyse des getrockneten Salzes: Ber. für $KaC_6H_7O_7$.

Procente: C 31.30, H 3.05, Ka 16.96.

Gef. » » 31.30, » 3.16, » 16.98.

Das auf gleiche Weise unter Anwendung von 2 Mol. Kaliumhydrat auf 1 Mol. Isozuckersäure dargestellte secundäre norisozuckersaure Kalium bildet eine zerfließliche Masse, welche vor der Analyse mit Alkoholäther gewaschen werden muss. Es verlor im Exsiccator und bei 100^0 nahezu 1 Mol. Wasser und zeigte sodann die Zusammensetzung des secundären isozuckersauren Kaliums.

Analyse: Ber. für $Ka_2C_6H_6O_7$.

Procente: C 26.86, H 2.24, Ka 29.11.

Gef. » » 26.38, » 2.32, » 29.83.

Das primäre und secundäre Ammoniaksalz der Norisozuckersäure krystallisiren; bei Darstellung des primären hat sich aber die gleichzeitige Bildung kleiner Mengen des secundären bislang nicht vermeiden lassen. Nur das letztere ist daher im analysenreinen Zustande erhalten worden.

R. Haarmann und ich haben dieses Salz (loc. cit.) nach dem Trocknen im Exsiccator mit folgendem Ergebniss analysirt.

Analyse: Ber. für $C_6H_8(NH_4)_2O_7$.

Procente: NH_3 13.93.

Gef. » » 13.92.

Durch die angestellten Controllversuche ist indessen festgestellt worden, dass das secundäre norisozuckersaure Ammoniak bei langem Verweilen im Exsiccator über die soeben angegebene Formel hinaus noch einige Procente Wasser verliert und bei mehrstündigem Erhitzen

auf 100° vollends in secundäres Isozuckersaures Ammoniak übergeht. Die Ammoniakbestimmung in einem so behandelten Präparat ergab:

Analyse: Ber. für $C_6H_6(NH_4)_2O_7$.
 Procente: NH_3 15.04,
 Gef. » » 15.14.

Norisozuckersaures Calcium, $C_6H_8O_8Ca + H_2O$,
 wird entweder durch Kochen von Isozuckersäure mit Wasser und Calciumcarbonat oder durch Erhitzen dieser Säure mit Wasser und gelöschtem Kalk, Ausfällen des überschüssigen Calciumhydrats mit Kohlensäure bei Siedetemperatur der Lösung und vorsichtiges Eindampfen in deutlichen Rhomboëdern erhalten.

Das Salz beginnt erst bei 120° kleine Mengen von Wasser abzugeben. Ein etwas grösserer Gewichtsverlust tritt bei 130° ein und zwischen 130—170° entweichen die Reste des Krystallwassers und 1 Molekül Constitutionswasser. Bei 210° zersetzt sich das Salz unter Schwärzung.

Analyse des nach obiger Formel zusammengesetzten Salzes nach dem Trocknen bei 120°:

Ber. Procente: C 27.07, H 3.76, Ca 15.04,
 Gef. » » 26.80, » 3.99, » 14.90.

Wasserbestimmung bei 170°. Berechnet für den Uebergang von $C_6H_8O_8Ca + H_2O$ in $C_6H_6O_7Ca$.

Procente: H_2O 13.54,
 Gef. » » 13.54.

Ausser dem beschriebenen Calciumsalz lassen sich aus der obigen Lösung durch Abdampfen bei niederer Temperatur, Versetzen mit Alkohol u. s. f. Salze anderer Zusammensetzung, welche sich zum Theil in Wasser leicht lösen, gewinnen. Bislang ist es indessen nicht gelungen, daraus mit Sicherheit ein anderes chemisches Individuum zu isoliren. In den aus der rohen Isozuckersäure dargestellten krystallisirten Calciumsalzen ist neben Isozuckersäure hezw. Norisozuckersäure eine andere organische Säure nicht aufgefunden worden, diese Salze müssen danach aus einem Gemisch von Calciumsalzen der Isozuckersäure und Norisozuckersäure von verschiedenem Krystallwassergehalt bestehen.

Norisozuckersaures Strontium, $C_6H_8O_8Sr + H_2O$,
 bildet, nach einem genau analogen Verfahren dargestellt, farblose Rhomboëder.

Analyse des nach obiger Formel zusammengesetzten, bei 100° getrockneten Salzes:
 Ber. Procente: C 22.97, H 3.19, Sr 27.91,
 Gef. » » 23.18, » 3.46, » 27.91.

Krystall- und Constitutionswasser entweichen erst beim Erhitzen auf 110°.

Wasserbestimmung. Berechnet für den Uebergang von $C_6H_8O_8Sr + H_2O$
in $C_6H_6O_7Sr$. Procente: H_2O 11.48,

Gef. » 11.44, 11.41.

Strontiumbestimmung in dem dabei gebildeten isozuckersauren Strontium:
Ber. Procente: Sr 31.52,

Gef. » » 31.49, 31.25.

Wenn man fortfährt, das Strontiumsalz längere Zeit auf eine 110^0 etwas übersteigende Temperatur z. B. 120^0 zu erhitzen, so entweichen von Neuem kleine Mengen von Wasser, ohne dass anscheinend eine tiefgreifende Zersetzung eintritt. Ähnliche Beobachtungen sind auch bei anderen isozuckersauren Salzen gemacht worden. Dieselben scheinen dabei theilweise in Salze der Dehydroschleimsäure überzugehen.

Norisozuckersaures Baryum, $C_6H_8O_8Ba + H_2O$,
ebenso hergestellt, besteht aus weissen Nadeln und verliert Krystall-
und Constitutionswasser bei $120-130^0$.

Baryumbestimmung in dem nach obiger Formel zusammengesetzten, bei
 100^0 getrockneten Salze:

Ber. Procente: Ba 37.74.

Gef. » » 37.84.

Wasserbestimmung. Berechnet für den Uebergang von $C_6H_8O_8Ba +$
 H_2O in $C_6H_6O_7Ba$,

Procente: H_2O 9.91,

Gef. » » 9.89.

Analyse des gebildeten isozuckersauren Baryums:

Ber. Procente: C 22.02, H 1.83,

Gef. » » 22.21, » 1.87.

Norisozuckersaures Kupfer,

$C_6H_8O_8Cu + 3H_2O$,

wird durch Erhitzen von krystallisirter Isozuckersäure mit Wasser
und Kupfercarbonat und Umkrystallisiren in langen, mattblauen
Nadeln gewonnen, welche bei 100^0 das Krystallwasser verlieren,
lange Zeit auf 100^0 erhitzt, weitere Mengen von Wasser abgeben, bei
 110^0 die letzten Reste des Constitutionswassers entweichen lassen
und sich dabei tiefblau färben.

Analyse: Berechnet auf die obige Formel:

Procente: C 22.12, H 4.29, Cu 19.51,

Gef. » » 22.28, » 4.29, » 19.79.

Krystallwasserbestimmung bei 100^0 . Berechnet für $3H_2O$.

Procente: H_2O 15.88.

Gef. » » 16.20.

Wasserbestimmung bei 110^0 . Berechnet für den Uebergang von
 $C_6H_8O_8Cu + 3H_2O$ in $C_6H_6O_7Cu$.

Procente: H_2O 22.12.

Gef. » » 21.83.

Ein krystallwasserhaltiges, norisozuckersaures Bleisalz, $C_6H_8O_8Pb$, ist bereits von R. Haarmann und mir (diese Berichte 19, 1262) beschrieben worden. Es entsteht, indem man siedende Lösungen von Isozuckersäure oder norisozuckersaurem Calcium mit Bleiacetat versetzt und die sich beim Erkalten ausscheidenden Nadeln aus Wasser umkrystallisirt. Die Controllversuche haben ergeben, dass dieses Salz mit grösster Leichtigkeit aus der Lösung andere Salze mit niederreissst und davon durch Umkrystallisiren nicht vollständig getrennt werden kann. In einem durch Umsetzung mit norisozuckersaurem Calcium dargestellten, in wohlausgebildeten Prismen erhaltenen Salze wurden nach sechsmaligem Umkrystallisiren noch ca. 3 pCt. Kalk gefunden. Dieser Umstand lässt mich davon absehen, die ermittelten Analysenzahlen anzuführen, und ich beschränke mich auf die Bemerkung, dass dasselbe allem Anschein nach nicht, wie früher angegeben, 2 Moleküle, sondern nur 1 Molekül Krystallwasser enthält und dass es nach längerem Trocknen bei einer 100^0 nur wenig übersteigenden Temperatur nicht nur das Krystallwasser sondern auch 1 Molekül Constitutionswasser verliert und in isozuckersaures Blei übergeht.

Isozuckersaures Blei, $C_6H_8O_7Pb$, scheidet sich alsbald in wasserfreiem Zustande in deutlichen Krystallen aus, wenn man eine heisse, nicht zu verdünnte Lösung von Isozuckersäure mit Bleiacetat versetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich nicht mehr löst, und die Flüssigkeit sodann erkalten lässt. Bei Versuchen, das Salz umzukrystallisiren, verharzte es und ging nur zum Theil als norisozuckersaures Blei in Lösung. Lufttrocken verliert es bei 100^0 nicht mehr an Gewicht.

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_7Pb$.

Procente: C 18.14, H 1.51, Pb 52.14.

Gef. » » 18.12, » 1.52, » 52.16.

Das norisozuckersaure Silber, $C_6H_8O_8Ag_2$, scheidet sich als weisser, krystallinischer Niederschlag ab, wenn man eine mit Ammoniak oder Alkalihydrat genau neutralisirte Lösung von Isozuckersäure oder eine Lösung von norisozuckersaurem Calcium mit Silbernitrat versetzt. Es lässt sich, wenn man die soeben angegebenen Bedingungen sorgfältig innehält, beliebig oft umkrystallisiren, wird aber alsbald unter Bildung eines Silberspiegels zum grösseren Theile zersetzt, wenn in der Lösung auch nur ein geringer Ueberschuss von Alkalihydrat oder Ammoniak vorhanden ist. Auch diesem Salze haften mit grösster Hartnäckigkeit fremde Salze an. In einem aus norisozuckersaurem Ammoniak erhaltenen Salze konnte nach dreimaligem Umkrystallisiren noch Salpetersäure durch die Diphenylaminreaction deutlich nachgewiesen werden, und in einem durch Umsetzung mit norisozuckersaurem Calcium dargestellten Salze wurden nach mehr-

maligem Umkrystallisiren noch mehrere Procent Kalk und deutlich nachweisbare Mengen von Salpetersäure gefunden.

Es gelingt leicht, in dem bei 100° einige Zeit getrockneten Salze eine auf die Formel des norisozuckersauren Silbers stimmende Menge Silber nachzuweisen. Der Uebergang des wasserhaltigen Salzes in isozuckersaures Silber konnte mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden, da es sich bei längerem Trocknen bei 100° regelmässig zersetzte.

Norisozuckersaures Zink, $C_6H_8O_8Zn + 3H_2O$,

wird durch Kochen einer wässrigen Lösung von Isozuckersäure mit Zinkcarbonat erhalten und bildet lange weisse Nadeln, welche 3 Moleküle Wasser bei 100° und ein weiteres Molekül Wasser erst bei dem Erhitzen auf 110—120° verlieren.

Analyse des dabei gebildeten isozuckersauren Zinks:

Ber. für $C_6H_8O_7Zn$.

Procente: C 28.23, H 2.36, Zn 25.49.

Gef. » » 27.83. » 2.38, » 25.55.

Krystallwasserbestimmung bei 100°. Berechnet für $C_6H_8O_8Zn + 3H_2O$.

Procente: H_2O 17.47.

Gef. » » 17.23.

Wasserbestimmung bei 110—120°. Berechnet für den Uebergang von $C_6H_8O_8Zn + 3H_2O$ in $C_6H_8O_7Zn$.

Procente: H_2O 22.02.

Gef. » » 21.25

Norisozuckersaures Magnesium, $C_6H_8O_8Mg + 2H_2O$,

durch Kochen einer Lösung von Isozuckersäure mit Magnesiumoxyd dargestellt, bildet ebenfalls weisse, in Wasser lösliche Nadeln.

Magnesiumbestimmung im krystallwasserhaltigen Salze:

Ber. Procente: Mg 8.95.

Gef. » » 8.94.

Das Magnesiumsalz verliert das Krystallwasser um 105°. Wenige Grade höher erhitzt, geht Constitutionswasser fort, so dass schon bei 110° ein Gewichtsverlust von 18.31 pCt. gegen 13.43 pCt., berechnet auf 2 Moleküle H_2O , constatirt wurde. Längere Zeit auf 115° erhitzt, entspricht seine Zusammensetzung der des isozuckersauren Magnesiums. Steigert man die Temperatur noch weiter, so scheint eine theilweise Umwandlung des Salzes in dehydroschleimsaures Magnesium einzutreten, da bei 140° ein Gewichtsverlust von 22.4 pCt. constatirt wurde, während die Bildung von $C_6H_6MgO_7$ aus $C_6H_8MgO_8 + 2H_2O$ einen Gewichtsverlust von nur 20.15 pCt. bedingt..

Moleculargewichtsbestimmungen der Isozuckersäure und einiger ihrer Derivate.

Um Irrthümern, die sich aus vorgefassten Meinungen ergeben können, thunlichst vorzubeugen, habe ich mich bemüht, die Controlle,

auf welche diese Untersuchung abzielt, nach möglichst vielen Richtungen zu erstrecken, und es daher für zweckmässig gehalten, die Moleculargrösse der Ioszuckersäure und einiger der daraus dargestellten Verbindungen auch auf physikalischem Wege zu ermitteln. Diese Bestimmungen bieten einige Schwierigkeiten dar, weil es nur wenige Lösungsmittel giebt, welche die betreffenden Verbindungen chemisch nicht verändern. Ein solches für die wenig beständigen Abkömmlinge der Norisozuckersäure aufzufinden, ist bislang überhaupt noch nicht gelungen; auf diese Verbindungen konnten daher die physikalischen Moleculargewichtsbestimmungen nicht ausgedehnt werden. Aber auch die Ioszuckersäure und ihre directen Derivate werden im Allgemeinen leicht umgewandelt; man stösst daher bei der Moleculargewichtsbestimmung auch dieser Körper gewöhnlich auf Schwierigkeiten. So wird z. B. der bei 100° schmelzende Ioszuckersäurediäthylester bei dem Auflösen in Eisessig allem Anschein nach theilweise in Acetyl-derivate des entsprechenden Norisozuckersäurediäthylesters umgewandelt und hat in Folge dessen bei der mit Eisessig ausgeführten Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult immer falsche Zahlen geliefert. Mit besserem Erfolg ist in den folgenden Fällen Phenol bei Ermittelung der Gefrierpunktserniedrigung als Lösungsmittel zur Anwendung gekommen.

Moleculargewichtsbestimmungen: 1) des bei 101° schmelzenden Ioszuckersäurediäthylesters:

Berechnet 248. Gefunden 233.2.

2) des bei 49° schmelzenden Diacetylisozuckersäurediäthylesters:

Berechnet 332. Gefunden 331.2.

Die Ioszuckersäure selbst, ihr bei 101° schmelzender Diäthylester und die gegen Wasser so empfindliche Diacetylisozuckersäure werden bei dem Sieden ihrer alkoholischen Lösungen anscheinend nicht verändert. Aus der nach der Beckmann'schen Methode ermittelten Siedepunktserhöhung alkoholischer Lösungen der genannten Verbindungen hat sich die Moleculargrösse derselben, wie folgt, ergeben für

1) die Ioszuckersäure:

Berechnet 192. Gefunden 194.

2) den bei 101° schmelzenden Ioszuckersäurediäthylester:

Berechnet 248. Gefunden 239.4.

3) die Diacetylisozuckersäure:

Berechnet 276. Gefunden 270.

Verhalten der Ioszuckersäure und einiger ihrer Derivate in wässrigen Lösungen gegen den polarisirten Lichtstrahl.

Die Ioszuckersäure und alle nach dieser Richtung bislang untersuchten Abkömmlinge derselben drehen in wässriger Lösung die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach rechts.

Für die Ioszuckersäure hat R. Wegscheider im Landolt'schen Laboratorium bei dem Arbeiten mit einer 4.27 procentigen Lösung $[\alpha]_D$ zu 46.12 gefunden¹⁾. Zu einem nahezu gleichen Werth sind R. Haarmann und ich gelangt. Die Erscheinung der Birotation ist damals an der Ioszuckersäure nicht beobachtet worden.

Die Controllversuche haben gleichwohl ergeben, dass die Ioszuckersäure zu den birotirenden Verbindungen zählt. Die folgenden Versuche sind mit einem kleineren Halbschattenapparate ausgeführt worden, ihre Resultate machen daher auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch, lassen aber deutlich ersehen, dass die in verschiedener Weise behandelten Ioszuckersäurelösungen verschiedene Drehungen bewirken. Eine kalt bereitete 4.7 procentige Ioszuckersäurelösung bewirkte bei einer Rohrlänge von 200 mm nach vierundzwanzigstündigem Stehen eine Ablenkung von $+ 4^{\circ} 4'$ und nachdem sie zehn Minuten lang gekocht war, von $+ 4^{\circ} 40'$. $[\alpha]_D$ ergibt sich aus der ersten Beobachtung zu $42^{\circ} 39'$ und aus der zweiten zu $48^{\circ} 56'$. Eine fünfprocentige Lösung des noriszuckersauren Calciums in kalter verdünnter Salzsäure lenkte alsbald bei einer Rohrlänge von 200 mm nur $+ 3.16^{\circ}$, nach einstündigem Erhitzen im Einschlussrohr auf 120° um $+ 4^{\circ} 11'$ und, nach viertelstündigem Erhitzen zum Sieden, im 220 mm-Rohr um $+ 4^{\circ} 31'$ ab. Für die aus dem Calciumsalz in Freiheit gesetzte Noriszuckersäure ergibt sich die specifische Drehung $[\alpha]_D$ aus der ersten Beobachtung zu $41^{\circ} 13'$, aus der zweiten zu $52^{\circ} 44'$ und aus der dritten zu $51^{\circ} 44'$. Auch dieser Sachverhalt deutet darauf hin, dass in der Lösung der Ioszuckersäure unter den angegebenen Bedingungen Veränderungen erfolgen, welche meines Erachtens auf eine durch Eintreten eines Gleichgewichtszustandes bedingte theilweise Umwandlung von Ioszuckersäure in Noriszuckersäure und umgekehrt zurückzuführen sind.

Wie aus den im Vorstehenden dargelegten Resultaten hervorgeht, sind die aus der Ioszuckersäure dargestellten Verbindungen zum grossen Theile als Abkömmlinge der Noriszuckersäure anzusprechen. Auch steht nach meinem Dafürhalten unter den bis jetzt gemachten Beobachtungen keine zu der Annahme im Widerspruch, dass die freie Noriszuckersäure in vielen Lösungen und zumal in den bei der Darstellung der krystallisirten Ioszuckersäure entstehenden Syrupen als solche vorhanden ist.

Die Noriszuckersäure unterscheidet sich, wie schon hervorgehoben wurde, von den sieben anderen, bislang bekannt gewordenen Tetroxyadipinsäuren namentlich dadurch, dass sie nicht in eine Lactonsäure umzuwandeln ist, sondern statt dieser ein wesentlich anders geartetetes, inneres Anhydrid, die Ioszuckersäure, liefert. Da

¹⁾ Diese Berichte 19, 1260.

die von E. Fischer ausgebildeten Methoden zur Umlagerung, bezw. Reduction der der Zuckergruppe angehörigen Säuren von den Lactonen, welche denselben entsprechen, ausgehen, erscheint der Grund, warum diese Verfahren sich nicht auf die Norisozuckersäure bezw. Isozuckersäure ausdehnen lassen, genügend aufgeklärt. Für die Umwandlung der Norisozuckersäure in den derselben entsprechenden Zucker und ihre Umlagerung in andere Tetroxyadipinsäuren muss man daher nach neuen Methoden suchen. Ich gedenke, mich an den darauf abzielenden Versuchen zu betheiligen, wenn die Nothwendigkeit dazu sich später herausstellen sollte. Die in der folgenden Mittheilung erläuterten Gründe bestimmen mich indessen, von der Fortsetzung der Isozuckersäureuntersuchung nach dieser Richtung vorläufig abzusehen.

Bei Ausführung der langwierigen Controllversuche haben mich die HHrn. DDrn. Georg Lemme und Berthold Schwarz mit zäher Ausdauer und anerkennenswerthestem Geschick unterstützt; ich sage ihnen dafür auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

27. Emil Fischer und Ferd. Tiemann: Ueber das Glucosamin.

[Aus dem I. Berl. chem. Univ.-Laboratorium; eingegangen am 21. December.]

Nach den Beobachtungen von Ledderhose¹⁾, welche der eine von uns bestätigt hat²⁾, verliert das Glucosamin bei der Einwirkung der salpetrigen Säure seinen gesammten Stickstoff und verwandelt sich in ein Product, welches die Reactionen der Zuckerarten zeigt, aber nicht gährfähig ist. Die Isolirung desselben ist jedoch bisher an den experimentellen Schwierigkeiten gescheitert. Andererseits liefert das Glucosamin bei der Oxydation mit Salpetersäure die zwei-basische Isozuckersäure.³⁾ Der letzteren muss eine einbasische Säure entsprechen, deren Kenntniss für das Studium der Isomeren in der Zuckergruppe ein erhöhtes Interesse darbietet.

Dieselbe lässt sich nun, wie wir zeigen werden, leicht durch Oxydation des von Ledderhose beobachteten, zuckerartigen Productes mit Bromwasser erhalten. Sie bildet ein schön krystallisirendes Kalksalz, ist von allen bisher bekannten Verbindungen der gleichen Zusammensetzung verschieden und wird durch weitere Oxydation mit Salpetersäure in Isozuckersäure übergeführt. Wir nennen diese neue Verbindung »Chitonsäure« (abgeleitet von Chitin) und dementsprechend

1) Zeitschrift f. phys. Chemie 4, 154. 2) Tiemann, diese Berichte 17, 245.

3) Tiemann, diese Berichte 17, 247 und 19, 1257.