

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 Ledderhose<sup>1)</sup>, welche der eine von uns bestätigt hat<sup>2)</sup>, 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.<sup>3)</sup> 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.

die zuckerartige Substanz, aus welcher sie entsteht, Chitose. Ob die Säure, deren Zusammensetzung nur aus der Analyse ihres Kalksalzes abgeleitet werden kann, ein Isomeres der Gluconsäure ist, lassen wir einstweilen dahingestellt. Da die Chitose offenbar eine Aldehydgruppe enthält, so durfte man das Gleiche von dem Glucosamin voraussetzen und bei gemässiger Oxydation desselben die Bildung einer Amidosäure,  $C_6H_{13}NO_6$ , erwarten. Durch Behandlung mit Brom haben wir in der That eine Verbindung von dieser Zusammensetzung gewonnen, welche wir vorläufig Chitaminsäure nennen; aber dieselbe scheint kein Derivat der Chitonsäure zu sein, denn sie liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure eine dritte Säure, welche nach der Analyse des Kalksalzes die Formel  $C_6H_{10}O_6$  besitzt und Chitarsäure heissen soll.

Bei einem der eben erwähnten Uebergänge findet höchst wahrscheinlich eine stereochemische Umlagerung statt, welche sonst in der Zuckergruppe sehr selten ist, aber hier offenbar durch die Anwesenheit der Amidogruppe erleichtert wird; denn auch diejenige Reaction, welche bisher allein das Glucosamin mit den bekannten Zuckerarten verknüpfte, d. h. seine Verwandlung in Phenylglucosazon<sup>1)</sup>, ist nur durch Annahme einer solchen Umlagerung zu erklären. Der letzte Vorgang, welcher ganz in der gleichen Weise beim Isoglucosamin  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2OH$  stattfindet<sup>2)</sup>, war bisher der einzige Anhaltspunkt für die Ermittlung der Stellung der Amidogruppe; es schien darnach, dass das Glucosamin und die zugehörige Chitaminsäure die Structur:  $COH \cdot CH(NH_2) \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2OH$   
resp.  $COOH \cdot CH(NH_2) \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2OH$   
hätten. Aber auch dieser Schluss wird wieder ganz unsicher, da es uns nicht gelungen ist, die Säure durch Reduction in Leucin überzuführen.

Das Ziel unserer Arbeit, die Aufklärung der Structur und Configuration des Glucosamins, ist also nicht erreicht worden. Wenn wir trotzdem die Versuche veröffentlichen, so geschieht es, weil wir durch aussergewöhnliche Schwierigkeiten zum Abschluss derselben gezwungen sind und weil voraussichtlich durch den synthetischen Ausbau der Zuckergruppe ein bequemerer Weg für die Lösung der Aufgabe gefunden wird.

#### Chitonsäure.

Eine Lösung von 50 g salzsaurem Glucosamin in 250 g Wasser wird unter Abkühlung und kräftigem Umschütteln so lange mit frisch gefälltem Silbernitrit versetzt, bis die Lösung etwas Silber enthält. Aus der filtrirten Flüssigkeit, in welcher bereits eine continuirliche

<sup>1)</sup> Tiemann, diese Berichte 19, 50.

<sup>2)</sup> E. Fischer u. Tafel, diese Berichte 20, 2571.

Entwicklung von Stickstoff stattfindet, fällt man das Silber durch vorsichtigen Zusatz von etwas Salzsäure und lässt das Filtrat bei Zimmertemperatur stehen. Die anfangs recht lebhaft entwickelte Stickstoffentwicklung ist nach 6 Stunden nahezu beendet. Jetzt wird die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei nochmals eine lebhaftere, aber rasch beendete Gasentwicklung eintritt. Die Lösung enthält nun Chitose neben etwas unverändertem Glucosamin und weiteren Zersetzungsproducten der Chitose. Es ist uns bisher nicht gelungen, den Zucker aus dem Gemisch im reinen Zustande abzuscheiden. Beachtenswerth ist, dass derselbe beim Erhitzen mit essigsauerm Phenylhydrazin nur sehr kleine Mengen von Phenylglucosazon liefert, welches vielleicht von etwas unverändertem Glucosamin herstammt. Für die Umwandlung in die Chitonsäure wird die abgekühlte Lösung auf 400 ccm verdünnt und mit 110 g Brom versetzt. Dasselbe löst sich beim Umschütteln in reichlicher Menge und in der Flüssigkeit findet abermals eine schwache Gasentwicklung statt. Nach 12 Stunden ist in der Regel das Brom völlig gelöst. Die Mischung bleibt noch einen Tag bei Zimmertemperatur stehen und wird dann in einer Schale unter stetem Umrühren erhitzt, bis das freie Brom verschwunden ist. Zur Entfernung des Bromwasserstoffs versetzt man die Flüssigkeit mit 100 g Bleiweiss, welches zuvor fein zerrieben und mit Wasser angeschlemmt ist. Aus dem Filtrat wird der Rest des Broms mit Silberoxyd, dann aus der Mutterlauge das überschüssige Blei und Silber mit Schwefelwasserstoff gefällt und endlich die Flüssigkeit zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht.

War dem ursprünglich benutzten salzsauren Glucosamin von der Bereitungsweise her, wie das häufig der Fall ist, Calciumsulfat beigelegt, so muss jetzt die in der Lösung enthaltene Schwefelsäure genau mit Barytwasser ausgefällt werden.

Die Mutterlauge wird mit reinem überschüssigem Calciumcarbonat eine halbe Stunde gekocht und das gelbbraune Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation des chitonsauren Kalks eingedampft. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das ausgeschiedene Salz auf der Saugpumpe filtrirt und mit möglichst wenig kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Diese Krystallisation betrug nach dem Trocknen 13 g. Aus der Mutterlauge wurden noch weitere 6 g des reinen Salzes gewonnen. Die Gesamtausbeute an chitonsaurem Kalk betrug also 38 pCt. vom angewandten salzsauren Glucosamin.

Ueber Schwefelsäure getrocknet, hat das Kalksalz die Zusammensetzung  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$ .

Analyse:	Ber. Procente:	Ca 9.30,	C 33.49,	H 5.12.
	Gef.	» 9.29,	» 33.16,	» 5.15.

Beim Erhitzen auf  $140^{\circ}$  verliert das Salz nicht an Gewicht. Es ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen, vierseitigen Plättchen.

Für die Bestimmung der Löslichkeit in kaltem Wasser wurde das feingepulverte Salz mit einer ungenügenden Quantität von Wasser bei einer ganz constanten Temperatur von  $20^{\circ}$  unter häufigem Umschütteln 7 Stunden lang in Berührung gelassen und dann im Filtrat die aufgelöste Menge durch Abdampfen bestimmt. So ergab sich, dass ein Theil des trocknen Salzes in 12 Theilen Wasser von  $20^{\circ}$  löslich ist.

Der chitonsaure Kalk dreht stark nach rechts.

Eine Lösung von 14.2030 g, welche 1.2721 g des trocknen Kalksalzes enthielt, mithin 8.96 procentig war und das specifische Gewicht 1.045 besass, drehte bei  $19^{\circ}$  im Zweidecimeter-Rohr  $6.15^{\circ}$  nach rechts. Daraus berechnet sich die specifische Drehung  $[\alpha]_D^{19} = +32.8$ . Das Drehungsvermögen war nach 4 Stunden unverändert.

Zur Bereitung der freien Chitonsäure wird das Kalksalz in wässriger Lösung genau durch Oxalsäure zerlegt. Beim Eindampfen des Filtrats bleibt ein farbloser Syrup, welcher in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist und bisher nicht krystallisirt werden konnte. Nach dem Verhalten gegen Alkali ist dieses Product ein Gemisch von Säure und Lacton. So war bei einer Probe zur Neutralisation in der Wärme  $1\frac{1}{2}$ mal so viel Kalilauge nöthig wie in der Kälte. Das würde einem Gemisch von 2 Theilen Säure und 1 Theil Lacton entsprechen.

Auffallenderweise erhält man aber bei der Behandlung dieses Productes mit Natriumamalgam keinen Zucker. Die Chitose lässt sich also auf diesem Wege nicht bereiten.

Die wässrige Lösung der Chitonsäure dreht das polarisirte Licht nach rechts. Für die Bestimmung des Drehungsvermögens wurde eine abgewogene Menge des Kalksalzes mit verdünnter Salzsäure in der Kälte zerlegt, um die Lactonbildung zu verhüten und diese Flüssigkeit direct optisch geprüft.

Angewandt wurden 1.296 g Kalksalz entsprechend 1.181 g Chitonsäure. Das Gesamtgewicht der Lösung, welche 0.36 g Salzsäure, mithin einen Ueberschuss der letzteren enthielt, betrug 13.379 g. Die Lösung, welche 8.83 pCt. Chitonsäure enthielt und das specifische Gewicht 1.062 besass, drehte im Zweidecimeter-Rohr  $8.35^{\circ}$  nach rechts.

Die specifische Drehung der Chitonsäure unter den angegebenen Bedingungen ist also  $[\alpha]_D^{20} = +44.5$ . Das Drehungsvermögen war nach 20 Stunden nicht verändert.

Das Kalksalz ist die einzig charakteristische Verbindung der Chitonsäure. Das Strontiumsalz krystallisirt zwar auch, ist aber in Wasser viel leichter löslich. Das Baryum- und Cadmiumsalz wurden

bisher nur als leicht lösliche, gummiartige Massen gewonnen. Desgleichen ist das Phenylhydrazid in Wasser so leicht löslich, dass es bisher nicht isolirt werden konnte.

Beachtenswerth ist, dass die Säure von zweifach basisch essigsaurem Blei nicht gefällt wird, wodurch sie sich von allen bisher bekannten Isomeren unterscheidet.

#### Verwandlung der Chitonsäure in Isozuckersäure.

Löst man die syrupförmige Chitonsäure in der 4fachen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.2 und erwärmt in einer Schale auf dem Wasserbade, so beginnt bald die Entwicklung rother Dämpfe und die Oxydation verläuft so ruhig, dass man bei kleineren Mengen die Flüssigkeit ohne Weiteres abdampfen kann. Es ist rathsam dabei stetig umzurühren. Tritt Braunfärbung der Masse ein, so muss man wieder Salpetersäure zufügen und das Abdampfen wiederholen. Bei gut geleiteter Operation erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser von Salpetersäure befreit wird. Das Product ist ein Gemisch von Isozuckersäure und Oxalsäure. Wenn die Menge der letzteren nicht zu gross ist, so lässt sie sich durch längeres Auslaugen mit einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Aether entfernen. Im entgegengesetzten Falle werden die beiden Säuren in der früher beschriebenen Weise durch das Kalksalz getrennt. Die gereinigte Isozuckersäure schmolz bei 184—185° und zeigte die Zusammensetzung  $C_6H_8O_7$  (vergl. die vorhergehende Mittheilung).

Analyse: Ber. Procente: C 37.50, H 4.17.  
 Gef. » » 37.50, 37.55, » 4.57, 4.57.

#### Chitaminsäure, $C_6H_{13}NO_6$ .

Behufs Darstellung derselben versetzt man die Auflösung von 50 g bromwasserstoffsäurem Glucosamin in 500 ccm Wasser mit 100 g Brom und überlässt das Gemisch bei Zimmertemperatur längere Zeit in einer gut verstöpselten Flasche sich selbst. Bei öfterem Umschütteln geht das Brom nach einigen Tagen in Lösung. Man fügt dann von Zeit zu Zeit soviel Brom hinzu, dass ein kleiner Theil desselben immer ungelöst bleibt. Nach 2—3 Wochen wird die dunkelrothe Flüssigkeit in einer Schale über freiem Feuer erhitzt, bis die Entfärbung der Lösung das Entweichen alles freien Broms anzeigt. Man lässt sodann erkalten, wobei das unangegriffene Glucosaminbromhydrat zum grösseren Theil auskrystallisirt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Wasser auf ca. 500 ccm verdünnt und behufs Entfernung der Bromwasserstoffsäure zuerst mit gefälltem Bleicarbonat und sodann mit feuchtem Silberoxyd geschüttelt. Man filtrirt und kocht die Rückstände mit Wasser aus. Dabei gehen etwas Blei und erheblichere Mengen von Silber in Lösung.

Die in der Flüssigkeit vorhandenen reducirenden organischen Verbindungen bewirken, dass sich ein Theil des letzteren Metalles alsbald wieder abscheidet, wodurch eine Braunfärbung des Filtrats veranlasst wird. Die Ausbeute an Chitaminsäure wird durch die eintretende partielle Reduction der gelösten Silberverbindungen nicht beeinträchtigt. Man entfernt aus dem Filtrat, gleichgültig, ob dasselbe sich braun färbt oder nicht, die gelösten Schwermetalle durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff. Das niedergeschlagene, sehr fein vertheilte Schwefelsilber ist zuweilen schwierig abzufiltriren. Diesem Uebelstande kann man begegnen, indem man das trübe Filtrat mit etwas Zinkstaub schüttelt und danach von Neuem mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus der gereinigten Lösung scheidet sich die Chitaminsäure bei gut geleiteter Operation bereits während des Eindampfens in Krystallen ab. Wenn man aber das Glucosamin nur unvollständig oxydirt hat, so resultirt ein brauner Syrup, welcher erst allmählich krystallinisch erstarrt.

Die rohe Chitaminsäure, deren Ausbeute zwischen 20 und 40 pCt. des angewandten Glucosaminbromhydrats beträgt, wird abgepresst und aus wenig heissem Wasser entweder durch Abkühlen oder durch Fällen mit Alkohol zur Abscheidung gebracht. Zur völligen Reinigung ist wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser nothwendig. Für die Analyse wurde das Präparat bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{13}NO_6$ .

Procente: C 36.92, H 6.66, N 7.18.

Gef. » » 36.86, 37.02, 37.01, » 6.69, 6.62, 6.67, » 7.24, 7.38.

Die Chitaminsäure krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen oder Nadeln. Ueber 250° erhitzt, verkohlt sie, ohne zu schmelzen. In heissem Wasser löst sie sich sehr leicht, wenig in Alkohol und garnicht in Aether. Von kaltem Wasser wird sie verhältnissmässig schwer aufgenommen; denn aus einer 10procentigen Lösung krystallisirt sie bei Zimmertemperatur sehr rasch zum Theil wieder aus.

Die freie Säure ist optisch fast inactiv; denn eine wässrige Lösung von 6.6 pCt. drehte im Zweidecimeter-Rohr bei gewöhnlicher Temperatur nur 0.2° nach rechts, was einer spec. Drehung  $[\alpha]^D = +1.5$  entsprechen würde.

Viel stärker wird das Drehungsvermögen in salzsaurer Lösung. Da das krystallisirte Chlorhydrat der Amidosäure im reinen Zustande schwer zu erhalten ist, so haben wir für die quantitative Bestimmung die abgewogene Amidosäure in überschüssiger, 2½ procentiger Salzsäure gelöst. Eine solche Lösung, welche 8.83 pCt. Chitaminsäure enthielt und das spec. Gewicht 1.0465 besass, drehte im Zweidecimeter-Rohr 3.17° nach links. Birotation wurde nicht beobachtet. Wir verzichten darauf, aus obigen Zahlen die spec. Drehung zu berechnen, da die Lösung das Hydrochlorat der Chitaminsäure enthält, und da

dessen Drehungsvermögen wahrscheinlich durch die überschüssige Salzsäure beeinflusst wird. Wer die polarimetrische Untersuchung später zur Erkennung der Chitaminsäure benutzen will, wird am besten den Versuch genau unter den angegebenen Bedingungen wiederholen.

Die Chitaminsäure bildet sowohl mit Basen als auch mit Säuren Salze. Charakteristisch ist die Kupferverbindung, welche beim Kochen einer wässrigen Lösung der Säure mit Kupfercarbonat entsteht und sich beim Erkalten der Flüssigkeit als blaue Krystallmasse ausscheidet.

Analyse: Ber. für  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_6)_2$

Procente: C 31.89, H 5.32, Cu 14.07,  
Gef. » » 32.01, » 5.44, » 14.05.

Das Silbersalz wird nach Zusatz von feuchtem Silberoxyd zu der heissen Lösung der Chitaminsäure und durch Fällen der filtrirten Flüssigkeit mit Alkohol in weissen Nadeln erhalten, deren wässrige Lösung sich beim Erhitzen unter Silberabscheidung schnell schwärzt. Das durch Kochen von Chitaminsäure mit Wasser und Zinkoxyd dargestellte, bei dem Erkalten seiner concentrirten Lösung ausfallende Zinksalz bildet eine eisartige, weisse Krystallmasse. Das Chlorhydrat und Bromhydrat der Chitaminsäure krystallisiren ebenfalls. Behufs Darstellung derselben übergiesst man die Chitaminsäure mit wenig Alkohol, fügt concentrirte Salzsäure, bezw. Bromwasserstoffsäure hinzu, bis eine klare Lösung entstanden ist, und fällt mit Aether. Die Bromverbindung ist analysirt worden:

Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_6, \text{HBr}$ .

Procente: C 26.08, H 5.08, Br 28.98,  
Gef. » » 26.58, » 5.22, » 27.26.

Die angeführten Zahlen lassen ersehen, dass dem ausgefällten Bromhydrat noch kleine Mengen der freien Amidosaure anhaften.

Reduction der Chitaminsäure. 5 g Chitaminsäure wurden mit 35 g Jodwasserstoff vom spec. Gew. 1.96 und 3 g amorphem Phosphor im geschlossenen Rohr 4 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich starker Druck. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt, vom unverbrauchten Phosphor abfiltrirt und mit angeschlammtem, reinem Bleicarbonat zur Entfernung des Jodwasserstoffs und der Phosphorsäure neutralisirt. Nachdem aus dem Filtrat eine geringe Menge Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und der Ueberschuss des letzteren weggekocht war, wurde die Lösung mit wenig Thierkohle geklärt und dann zum Syrup verdampft. Dieser war farblos und erstarrte beim Erkalten bald zum Krystallbrei. Derselbe wurde zuerst zur Entfernung der Mutterlauge mit kaltem Methylalkohol ausgelaugt, abgesaugt und dann aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug beim Verarbeiten der Mutterlaugen etwas über 2 g.

Für die Analyse wurde das Präparat aus sehr wenig heissem Wasser umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Bei 100° verliert dasselbe nicht an Gewicht. Die erhaltenen Zahlen passen am besten zur Formel  $C_6H_{13}NO_3$ .

Analyse: Ber. Procente: C 48.98, H 8.84, N 9.52,  
Gef. » » 49.29, » 8.96, » 10.3.

Die Differenz im Kohlenstoff und Stickstoff deutet auf eine Verunreinigung der Substanz hin; wir haben deshalb 2 andere Präparate mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisirt, dann aber bei der Analyse ein Deficit an Kohlenstoff beobachtet.

Gefunden: C 48.44, H 9.12,  
» » 48.01, » 9.10.

Die neue Verbindung färbt sich beim Erhitzen gegen 180° gelb und schmilzt zwischen 220—230° unter lebhafter Gasentwicklung. Sie ist selbst in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen flachen Prismen oder Tafeln. Aus heissem Methylalkohol, worin sie recht schwer löslich ist, krystallisirt sie bei genügender Concentration in der Kälte in feinen farblosen Nadeln.

Nach der Zusammensetzung scheint sie eine Amidooxycaprönsäure zu sein, über deren Structur aber erst weitere Versuche Aufschluss geben können.

#### Chitarsäure.

Zur Bereitung derselben werden 10 g Chitaminsäure in 60 ccm Normal-Salzsäure (entsprechend 1.25 Molekülen) gelöst und zu der durch Eis gekühlten Flüssigkeit portionenweise 10 g Silbernitrit mit wenig Wasser angeschlemmt, zugegeben. Sehr bald beginnt eine langsame, aber stetige Entwicklung von Stickstoff. Während der ersten Stunden der Reaction ist es vortheilhaft, die Mischung auf 0° zu halten, später lässt man dieselbe bei Zimmerwärme noch 24 Stunden stehen. Der in den obigen Mengen ausgedrückte Ueberschuss an salpetriger Säure ist nöthig, um alle Aminsäure umzuwandeln. In Folge davon zeigt die Flüssigkeit dauernd den Geruch der freien salpetrigen Säure. Am Schlusse der Operation soll die Lösung eine kleine Menge von Silber enthalten. Dasselbe wird durch einen ganz geringen Ueberschuss von Salzsäure gefällt und das Filtrat im Vacuum aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 45° steigt, bis zum Syrup eingedampft. Den Rückstand löst man wieder in wenig Wasser, kocht mit reinem Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaction, behandelt die Flüssigkeit mit reiner Thierkohle und verdampft auf dem Wasserbade zum Syrup. Derselbe ist braun gefärbt und scheidet bei mehrtägigem Stehen hübsch ausgebildete Krystalle ab, welche auf der Pumpe abgesaugt und auf Thon von dem Rest der Mutter-

lange befreit werden. Durch Eintragen eines Krystalls in den vorerwähnten Syrup kann die Abscheidung sehr beschleunigt werden. Die Ausbeute an rohem Kalksalz beträgt 40—50 pCt. der angewandten Chitaminsäure. Zur Reinigung wird das Product in heissem Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und das stark concentrirte Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur der Krystallisation überlassen. Dasselbe erfolgt um so rascher, je reiner die Lösung ist.

Das chitarsaure Calcium bildet farblose, glänzende, schön ausgebildete Krystalle, welche bei längerem Liegen an der Luft durch Verwitterung trübe werden. Das frisch bereitete Salz scheint 4 Mol. Krystallwasser zu enthalten, welches bei 140° vollständig entweicht.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{18}O_{12}Ca + 4 H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  15.45.

Gef. » » 14.83, 14.55.

Das bei 140° bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Salz hat die Zusammensetzung  $(C_6H_9O_6)_2Ca$ .

Analyse: Ber. Procente: C 36.55, H 4.57, Ca 10.15.

Gef. » » 36.26, » 4.64, » 10.07.

Das Salz ist in heissem Wasser sehr leicht und auch in kaltem noch in erheblicher Menge löslich, dagegen in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das Kalksalz in heisser wässriger Lösung mit der gerade ausreichenden Menge Oxalsäure zerlegt und das Filtrat zum Syrup verdampft. Derselbe erstarrte theilweise krystallinisch, aber die Menge der Krystalle war doch zu gering, um sie von dem zähen Syrup zu trennen. Das Präparat drehte in wässriger Lösung nach rechts. Um einen Anhaltspunkt für die Stärke der Drehung zu gewinnen, wurde folgende approximative Bestimmung ausgeführt. Eine annähernd 9 procentige wässrige Lösung des zuletzt erwähnten Präparates drehte im 1 Decimeter-Rohr 4.23° nach rechts.

Die Säure bildet kein schwer lösliches Phenylhydrazid.

Von Salpetersäure wird sie schwerer angegriffen als die gewöhnlichen einbasischen Säuren der Zuckergruppe. Eine Lösung von 1 g Chitarsäure in 2 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.2 zeigte bei mehrstündigem Erwärmen auf 80° keine wesentliche Veränderung; als die Temperatur auf 100° gesteigert ward, trat nach etwa 30 Minuten eine lebhaftere Reaction ein, welche 15 Minuten unterhalten wurde. Die nunmehr auf dem Wasserbad verdampfte Lösung hinterliess einen gelben, nicht krystallisirenden Syrup. Derselbe wurde in 10 ccm Wasser gelöst, mit Calciumcarbonat gekocht und das Filtrat auf etwa 2 ccm eingeengt. Beim Erkalten schied sich ein krystallinisches Kalksalz (0.14 g) ab, welches nun in Wasser sehr schwer löslich war. Ob dasselbe von der Isozuckersäure oder einer isomeren Verbindung

sich ableitet, konnten wir aus Mangel an Material nicht entscheiden. Schliesslich sagen wir den HHrn. DDrn. G. Heller, L. Ach und G. Lemme für die Hülfe, welche sie bei obigen Versuchen leisteten, herzlichen Dank.

**28. Eug. Bamberger und Jens Müller: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetaldehyd, Brenztraubensäure und das Phenylhydrazon der letzteren.**

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

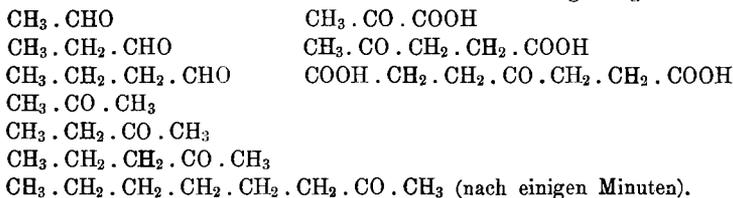
(XI. Mittheilung über gemischte Azokörper.)

(Eingegangen am 6. Januar.)

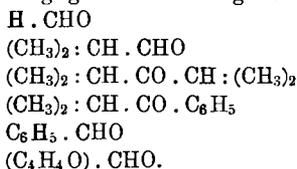
An dem Beispiel des Acetons ist zuerst gezeigt worden, dass die Fähigkeit aliphatischer Ketoverbindungen, sich mit Diazobenzol unter Farbstoffbildung zu vereinigen, durchaus nicht immer — wie man wohl annahm — auf der Anwesenheit einer »sauren« Methylengruppe beruht, sondern eine Eigenschaft sehr vieler wasserlöslicher Aldehyde und Ketone der Fettreihe ist<sup>1)</sup>. Aceton, Acetaldehyd, Methyläthyl-

<sup>1)</sup> Ich glaubte anfangs, dass nur diejenigen Aldehyde und Ketone mit alkalischem Diazobenzol »kuppeln«, welche die Atomgruppe (CH<sub>2</sub>.CO) enthalten, und hoffte, damit ein bequemes Reagens für diese Gruppe gefunden zu haben. Man kann sich nämlich leicht überzeugen, dass:

mit alkalischem Diazobenzol unter Färbung reagiren



dagegen nicht reagiren



Darnach scheint es also, als ob die mit dem Carbonyl verbundene Methylengruppe die Reaction bedingt und letztere sich zunächst im Sinne der

