

oder nicht in Lösung vorkommen, eigentlich gegenstandlos ist, sei in diesem Falle eben speciell darauf hingewiesen, dass die als feste krystallinische Körper bekannten Glucosehydrat und -anhydrid nun eben dieselbe Anfangsdrehung ( $[\alpha]_D = +106^\circ$ ) aufweisen <sup>1)</sup>. Weshalb die eine Oxydmodification in Wasser leicht entsteht, auch aus der anderen (der zweiten der neuen Modificationen Tanret's mit im Anfang einem  $[\alpha]_D$  von  $+22.5^\circ$ ) wissen wir ebenso wenig, als wir die Ursache kennen, weshalb zwei der drei Pentacetate durch Spuren Zinkchlorid in das dritte übergehen, eines der Methylglucoside leicht in das andere umgesetzt werden kann u. s. w.

Auf eines sei hier noch hingewiesen. Ich habe geprüft, ob während der Krystallisation einer sehr concentrirten Glucose (und Maltose-)lösung auch Drehungsänderung auftrat. Wie a priori zu vermuthen war, ist solches nicht der Fall. Es krystallisirt also aus einer Lösung mit  $[\alpha]_D = +53$  ein Körper (als Anhydrid oder Hydrat) mit in Lösung einem  $[\alpha]_D = +106^\circ$ , also, und dies bietet ein mehr allgemeines Interesse, es krystallisirt ein Körper aus einer Lösung, von dem wir mit Gewissheit sagen können, dass sie diesen Körper nicht als solchen enthält.

Amsterdam, November 1895.

### 596. C. A. Lobry de Bruyn: Ueber die Ammoniakderivate der Kohlehydrate.

(Eingegangen am 30. November, mitgetheilt von Hrn. A. Wohl.)

Die directe Bildung eines krystallisirten Ammoniakderivats aus Glucose ist zum ersten Male von Franchimont und mir, bei der Behandlung der Pentacetate der Glucose mit alkoholischem Ammoniak, wahrgenommen; wir haben dann ebenfalls festgestellt, dass auch einige andere Zucker in methylalkoholischem Ammoniak gelöst krystallisirte Derivate liefern<sup>2)</sup>. Das nähere Studium dieser Körper ist dann, grösstentheils gemeinschaftlich mit Hrn. van Weent<sup>3)</sup> von mir weitergeführt worden.

Aus den ausführlicheren Publicationen<sup>4)</sup> sei Folgendes referirt.

<sup>1)</sup> Der sogen. Schmelzpunkt des Hydrats von  $78^\circ$  ist kein Schmelzpunkt, sondern ein Uebergangspunkt zwischen Hydrat, Lösung und Anhydrid.

<sup>2)</sup> Recueil, 12, 286, 313; 13, 218.

<sup>3)</sup> S. dessen Dissert. a. d. Univers. Basel: Untersuchungen über Milchsucker, Maltose und Galactose und ihre Ammoniakderivate, Haag 1894, Mouton & Co.

<sup>4)</sup> Recueil, 14, 98 u. 134.

Die Zucker, wovon krystallisirte Ammoniakderivate haben dargestellt werden können, sind bis jetzt folgende: Glucose, Lactose, Maltose, Galactose, Xylose, Arabinose, Rhamnose (Fructose und Mannose<sup>1)</sup>). Sie sind alle erhalten worden durch Lösen der Zucker in methylalkoholischem Ammoniak; in äthylalkoholischem Ammoniak lösen sich die meisten nicht oder sehr viel weniger; auch enthält diese letzte Lösung ungefähr zweimal weniger Ammoniak als die erste<sup>2)</sup>. Die Löslichkeit nimmt mit dem Ammoniakgehalt stark zu. Auch lösen sich die Hydrate der Zucker weit besser als die Anhydride, z. B. 10 g Glucoseanhydrid in 50 ccm, 10 g Hydrat in 10 ccm methylalkoholischem Ammoniak. Lässt man die Lösungen stehen, dann setzen sich aus fast allen, nach einigen Tagen, Wochen oder selbst Monaten, die Ammoniakderivate in mehr oder weniger gut ausgebildeten Krystallen oder Aggregaten ab. (Man benutzt am besten starkwandige Pulvergläser, da die Krystalle stark am Glase haften). Das Arabinosederivat ist aber so löslich, dass es mittels Aether vorsichtig zur Krystallisation gebracht werden muss.

Ausgenommen das Lactoseammoniak, das ein wahrer Aldehydammoniak ist, sind alle andern gebildet durch Austritt eines Moleküls Wasser; ich habe sie deshalb vorläufig Osamine genannt. Das Galactosamin zeigt die Eigenthümlichkeit, dass es sich mit noch einem Mol. Ammoniak verbinden kann, indem das Rhamnosamin mit Methyl- resp. Aethylalkohol verbunden sich ausscheidet. Die Zusammensetzung der bis jetzt erhaltenen Derivate ist folgende:

Glucosamin, $C_6H_{10}O_5 \cdot NH_3$	$[\alpha]_D = + 19.5^0$	schm. unt. Zers. bei $127^0$ .
Lactoseammoniak,		
$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot NH_3$	$\gg = + 39.5^0$ .	
Maltosamin, $C_{12}H_{20}O_{11} \cdot NH_3$	$\gg = + 118^0$	» » » » $165^0$ .
Galactosamin, $C_6H_{10}O_5 \cdot NH_3$	$\gg = + 64.3^0$	» » » » $141^0$ .
Galactosaminammoniak,		
$C_6H_{10}O_5 \cdot 2NH_3$ ,	$\gg = + 87.3^0$	» » » » $113 - 114^0$ .
Xylosamin, $C_5H_8O_4 \cdot NH_3$	$\gg = + 18.3^0$	» » » » $130^0$ .
Arabinosamin, $C_5H_8O_4 \cdot NH_3$	$\gg = + 83^0$	» » » » $124^0$ .
Rhamnosamin,		
$(C_6H_{10}O_4 \cdot NH_3)^2 + M$	$\gg = + 38^0$	» » » » $116^0$ .
Rhamnosamin,		
$C_6H_{10}O_4 \cdot NH_3)^2 + Ae$	$\gg = + 28.0^0$	» » » » $80^0$ .

Die Osamine sind in wässriger Lösung ziemlich beständig, einige Bestimmungen des Molekulargewichtes nach Raoult beweisen, dass eine schwache hydrolytische Zersetzung stattfindet, auch fangen die meisten nach einiger Zeit an, nach Ammoniak zu riechen. Doch verändert die in gut geschlossenen Flaschen aufbewahrte Lösung die

<sup>1)</sup> sind noch nicht publicirt worden.

<sup>2)</sup> Recueil, 11, 127. Diese Berichte 26, 268.

Rotation nur sehr langsam, diese Veränderung rührt von der Erscheinung her, welche in der vorhergehenden Abhandlung besprochen ist. Der Luft ausgesetzt geht der Ammoniakverlust schneller. Verdünnten Säuren gegenüber sind die Osamine unbeständig, sie werden in Zucker und Ammoniak gespalten, sodass durch Kochen mit titrirter Säure der Stickstoff bestimmt werden kann. Nur das Derivat aus Fructose widersteht der Einwirkung von Säuren. Auch können aus den Osaminen keine Salze dargestellt werden; sie sind also auch in dieser Hinsicht von dem isomeren Chitosamin (sog. Glucosamin aus Chitin) und dem Acrosamin und Isoglucosamin Fischer's, welche nur als Salze bekannt sind, verschieden.

Eine freundlichst von Prof. Fischer zur Verfügung gestellte Probe von Glucoheptose hat kein krystallinisches Product gegeben; Sorbose, die Prof. Scheibler die Güte hatte zu schicken, wird noch untersucht werden.

W. Stone hat im Anfang dieses Jahres<sup>1)</sup> Versuche publicirt, woraus hervorgehen soll, dass durch Einleiten von trockenem Ammoniak in Aethylalkohol, worin Glucose suspendirt ist, ein Glucoseammoniak, also ein wahrer Aldehydammoniak, entstehen soll. Es hat aber Hr. Stone keine Elementaranalyse gemacht und nur eine Stickstoffbestimmung durch Kochen mit Kalilauge. Es wird dann aber nicht aller Stickstoff ausgetrieben, sodass ich meine Formel aufrecht erhalten muss<sup>2)</sup>.

Bezüglich näherer Einzelheiten sei auf die Originalabhandlungen verwiesen.

Amsterdam, Marinelaboratorium. Novbr. 1895.

<sup>1)</sup> Am. Chem. Journ. 17, 191.

<sup>2)</sup> Ich vermthe, dass die Constitution der »Osamine« durch eine Imid-

formel dargestellt werden muss und zwar  $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{CHOH} \end{array}$  aus  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{CHOH} \end{array}$  entstanden (s. vorige Notiz); das gewöhnliche Phenylhydrazon enthält dann die Gruppe = N<sub>2</sub>H C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und wird sich erst bilden, nachdem die Glucose ein  $[\alpha]_D$  von 53° angenommen hat; das Skraup'sche Hydrazon kann hiermit stereoisomer sein oder, weil es sich besonders in der Kälte bildet, von der Aldehydformel abgeleitet. Im Allgemeinen ist ein weitergeführtes, vergleichendes Studium der frisch bereiteten und der constant drehenden Glucose-etc. Lösungen sehr erwünscht.