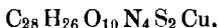


oder Prismen besteht. Das Salz enthält in der Regel Krystallwasser (scheinbar 1 Mol.), welches im Vacuum bei 80° weggeht. Der Kupfergehalt des getrockneten Salzes entsprach der Formel



0.1398 g Subst.: 0.0031 g H₂O.

Ber. H₂O 2.48. Gef. H₂O 2.22.

0.1367 g Subst.: 0.0155 g CuO.

Ber. Cu 9.01. Gef. Cu 9.07.

623. Emil Fischer und Hermann Leuchs: Synthese des Serins, der *l*-Glucosaminsäure und anderer Oxyaminosäuren¹⁾.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. October 1902.)

Obschon das im Jahre 1865 von Cramer²⁾ unter den Spaltungsproducten des Seidenleims entdeckte Serin als die erste und einfachste Oxyaminosäure der aliphatischen Reihe sowohl in chemischer wie in physiologischer Hinsicht ein erhöhtes Interesse bietet, ist doch bisher sein Studium so lückenhaft geblieben, dass selbst über die Structur noch Zweifel bestehen. Zwar weiss man aus der schon vom Entdecker beobachteten Umwandlung in Glycerinsäure, dass es eine Aminomilchsäure sein muss, aber die Stellung der Aminogruppe blieb unbestimmt. In manchen Lehrbüchern findet man es allerdings als α -Amino- β -oxypropionsäure angeführt; allein der einzige Grund, der für diese Auffassung geltend gemacht werden kann, ist die Verschiedenheit des Serins vom sogenannten Isoserin.

Dieses wurde zuerst von Melikow³⁾ aus α -Chlormilchsäureester und später von Erlenmeyer⁴⁾ aus β -Chlormilchsäure, sowie von beiden Forschern⁵⁾ aus Glycidsäure dargestellt, die wahrscheinlich auch bei der Verwendung der Chlormilchsäuren als Zwischenproduct entsteht. Ogleich beide Autoren zu der Ansicht neigen, dass beim Isoserin die Aminogruppe sich in der β -Stellung befinde, so fehlt doch dafür der directe Beweis. Denn die Annahme Melikow's, dass die

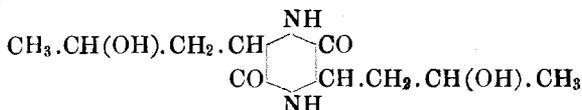
¹⁾ Diese Mittheilung ist eine Erweiterung der Abhandlung über Serin und Isoserin, welche wir am 30. Januar d. J. der Berliner Akademie der Wissenschaften vorlegten. Siehe Sitzungsberichte 1902, 78. Vergl. auch Chem. Centralblatt 1902, I, 762.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 96, 76.

³⁾ Diese Berichte 12, 2227 [1879]. ⁴⁾ Diese Berichte 13, 1077 [1880].

⁵⁾ Diese Berichte 13, 958, 1260 [1880].

festen Substanz, welche die gleiche empirische Zusammensetzung, aber das doppelte Molekulargewicht hat, und die wir glauben, als das Diacipiperazin,



betrachten zu müssen.

Endlich ist es uns gelungen, das Verfahren auf einige Zucker zu übertragen, indem wir die von Lobry de Bruyn und van Leent¹⁾ beschriebenen Ammoniakverbindungen als Ausgangsmaterial benutzten. So gab die Galactose eine Aminosäure, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die wir als Derivat der Galahexose betrachten und deshalb Galahexosaminsäure nennen.

Noch interessanter gestaltete sich das Resultat bei der *l*-Arabinose denn die hier gewonnene Aminosäure, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, erwies sich als der optische Antipode der sogenannten Chitaminsäure, welche durch Oxydation des Glucosamins von Ledderhose mit Brom entsteht²⁾. Durch diese Beobachtung wird die Frage nach der Constitution des Glucosamins der Lösung zugeführt. Die Configuration der aus *l*-Arabinose entstehenden Aminosäure, welche selbstverständlich die Aminogruppe in der α -Stellung enthält, ist bis auf das dem Carboxyl benachbarte Kohlenstoffatom durch die Synthese bestimmt, mit anderen Worten, die Säure entspricht entweder der *l*-Gluconsäure oder der *l*-Mannonsäure, und das natürliche Glucosamin ist mithin das Analogon der *d*-Glucose oder *d*-Mannose.

Diese Erkenntnis macht eine Veränderung der Nomenclatur notwendig. Tiemann und der Eine von uns haben die aus dem Glucosamin entstehende Säure Chitaminsäure genannt, weil sie auf Grund der Umwandlungen, welche sie durch salpetrige Säure erfährt, glaubten, ihr eine andere Configuration als dem Traubenzucker oder der Mannose zuschreiben zu müssen.

Aus demselben Grunde ist von anderen Autoren der Name Glucosamin in Chitosamin abgeändert worden. Diese Worte sind jetzt überflüssig; der alte von Ledderhose gewählte Name Glucosamin verdient in jeder Beziehung rehabilitirt zu werden, und wir wählen für die entsprechende Säure den Namen Glucosaminsäure. Selbstverständlich ist es nöthig, eine *d*- und *l*-Form zu unterscheiden, und wir gebrauchen die Bezeichnung *l*-Glucosaminsäure für das aus *l*-Arabinose synthetisch erhaltene Product.

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 14, 140 u. 145.

²⁾ E. Fischer u. Tiemann, diese Berichte 27, 142 [1894].

Leider hat Hr. Lobry de Bruyn den Namen Glucosamin auch für den Körper gebraucht, welcher aus *d*-Glucose und Ammoniak unter Wasserabspaltung entsteht, obschon er zweifellos anders constituirt ist als das Glucosamin Ledderhose's und das von E. Fischer synthetisch bereitete Isoglucosamin bzw. Acrosamin. Diese Schwierigkeit lässt sich beseitigen, wenn man die an sich ganz richtig gebildete Bezeichnung Lobry de Bruyn's in Glucosimin abändert und analoge Namen für alle ähnlichen Verbindungen der Zucker mit Ammoniak einführt.

Die früher unter dem Namen Chitose, Chitonsäure und Chitarsäure beschriebenen Substanzen sind vom Glucosamin und der Glucosaminsäure, aus denen sie durch die Einwirkung der salpetrigen Säure gebildet werden, weiter entfernt als man früher annehmen konnte. Ihre Bildung ist offenbar ein anomaler Vorgang, der noch der Aufklärung bedarf, und es liegt vorläufig kein Grund vor, die obigen Namen, die an den Ursprung aus Chitin erinnern, zu verändern.

Die künstliche Gewinnung der Glucosaminsäure legte selbstverständlich den Gedanken nahe, die Synthese bis zur Bildung der Glucosamine fortzuführen. Das ist uns in der That auf folgende Weise gelungen: Behandelt man die Glucosaminsäuren mit Alkohol und Salzsäure, so entstehen Producte, die wir zwar noch nicht analysirt haben, die wir aber für Lactone halten, und diese lassen sich ähnlich den gewöhnlichen Lactonen der Zuckergruppe mit Natriumamalgam reduciren. Wir haben den Vorgang bei der *d*-Glucosaminsäure genauer untersucht und uns überzeugt, dass dabei das gewöhnliche *d*-Glucosamin entsteht. Für die totale Synthese des Letzteren ist also nur noch nöthig, die *d*-Arabinose mit Ammoniak und Blausäure in *d*-Glucosaminsäure überzuführen. Obschon an dem Gelingen des Versuchs nicht gezweifelt werden kann, so werden wir ihn doch noch ausführen und dann in einer besonderen Mittheilung die Synthese des physiologisch so interessanten *d*-Glucosamins beschreiben.

Synthese des Serins.

Der zuerst aus Bromacetaldehyd erhaltene Glykolaldehyd¹⁾ wird bekanntlich am bequemsten nach dem Verfahren von Fenton aus Dioxymaleinsäure dargestellt²⁾. Für den vorliegenden Zweck ist die Isolirung des reinen Aldehyds nicht nöthig, man bedarf aber einer alkoholischen Lösung. Wir verfahren deshalb folgendermaassen: 40 g Dioxymaleinsäure werden nach Fenton mit 100 ccm Wasser etwa $\frac{1}{2}$ Std. auf 60—70° erwärmt, bis die Kohlensäure-Entwicklung auf-

¹⁾ E. Fischer u. Landsteiner, diese Berichte 25, 2552 [1892].

²⁾ Journ. Chem. Soc. 75, 575.

hört, dann die Lösung unter stark vermindertem Druck bei etwa 40° verdampft, zuletzt mit absolutem Alkohol vermischt und nochmals verdampft, um das Wasser möglichst zu entfernen. Den zurückbleibenden Glykolaldehyd löst man in 40 ccm Alkohol, lässt 2 Tage stehen, fügt dann die für 1 Molekül berechnete Menge alkoholisches Ammoniak (33 ccm der bei 0° gesättigten Lösung) hinzu, lässt wieder einen Tag stehen und versetzt mit der berechneten Menge Blausäure, d. i. 9 ccm der wasserfreien Säure. Die vorher schwach gelb gefärbte Lösung färbt sich jetzt allmählich rothbraun. Nachdem sie 24 Stdn. gestanden hat, fügt man das gleiche Volumen wässriger Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) hinzu und sättigt nach weiteren 24 Stunden die Flüssigkeit unter Eiskühlung mit gasförmiger Salzsäure. Dabei vermehrt sich die Menge des schon zuvor abgeschiedenen Chlorammoniums beträchtlich. Dasselbe wird filtrirt und die salzsaure Mutterlauge unter stark vermindertem Druck bis zum Syrup verdampft. Um aus dem Rückstand Ammoniak und Chlor zu entfernen, haben wir ihn in etwa $\frac{3}{4}$ L Wasser gelöst und 4—5 Stdn. mit überschüssigem gewöhnlichem Bleioxyd gekocht, bis eine Probe der Lösung nur noch Spuren von Chlor enthielt. Bei dem Kochen tritt namentlich zum Schluss ein eigenthümlicher Geruch auf, welcher an Fleischextract erinnert, und es liegt die Vermuthung nahe, dass bei dieser Operation ein Theil des Serins zerstört wird. Wir haben aber bisher kein anderes Mittel für seine Isolirung gefunden. Die filtrirte Flüssigkeit wird nun mit Schwefelwasserstoff gefällt, die Mutterlauge unter vermindertem Druck stark eingedampft und mit absolutem Alkohol gefällt. Dadurch wird das Serin als schwach bräunlich gefärbte, krystallinische Masse abgeschieden. Die Ausbeute an diesem Product betrug bei verschiedenen Versuchen ungefähr 2 g, das entspricht 9 pCt. der Theorie.

Ob der grosse Verlust durch schlechten Verlauf der Synthese oder theilweise auch durch die Umständlichkeit der Isolirungsmethode bedingt ist, lassen wir dahingestellt.

Das Rohproduct wird in 5—6 ccm heissem Wasser gelöst, mit wenig Thierkohle bis zur Entfärbung gekocht und das Filtrat wieder mit absolutem Alkohol gefällt. Man erhält so ungefähr 1.5 g eines farblosen Präparats. Zur völligen Reinigung wird es aus 3—4 Theilen siedenden Wassers umkrystallisirt. Für die Analyse war es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1984 g Sbst.: 0.2483 g CO₂, 0.1198 g H₂O. — 0.1812 g Sbst.: 20.2 ccm N (16°, 770 mm).

C₃H₇O₃N. Ber. C 34.26, H 6.73, N 13.32.

Gef. » 34.13, » 6.77, » 13.18.

Das Präparat bräunte sich beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 225° und schmolz unter Gasentwicklung gegen 240° (corr. 246°). Ebenso verhielt sich ein natürliches Serin, welches Dr. Skita aus Seidenleim dargestellt hatte. Die Löslichkeit des synthetischen Productes in Wasser von 20° wurde gefunden 1:23.1, wobei die Lösung durch 5-stündiges Schütteln der fein gepulverten Substanz mit Wasser im Thermostaten hergestellt war. Für das natürliche Serin giebt Cramer die Löslichkeit 1:24.2 an. Der Geschmack war bei beiden Präparaten süß, während das Isoserin so gut wie geschmacklos ist. Auch im Aussehen der Krystalle war keinerlei Verschiedenheit zu erkennen. Aus wässriger Lösung schieden sich sehr dünne Blättchen von unregelmässiger Gestalt ab, die meist zu complicirten Aggregaten verwachsen waren. Wir erwähnen ferner, dass nach der Beobachtung von E. Fischer und A. Skita ¹⁾ das natürliche Serin nicht nur in wässriger Lösung, wie schon Baumann ²⁾ angiebt, sondern auch in salzsaurer Lösung optisch völlig inactiv ist.

Zum Vergleich haben wir noch die Verbindung mit Phenylecyanat herangezogen.

Phenylecyanat-Serin.

1 g der Aminosäure wird in 10 ccm Normal-Natronlauge und 5 ccm Wasser gelöst und nach dem Abkühlen auf 0° unter starkem Schütteln tropfenweise im Laufe von etwa $\frac{3}{4}$ Stunden mit 1.15 g Phenylecyanat versetzt. Der Geruch des Letzteren verschwindet ziemlich rasch, und beim Uebersättigen mit Salzsäure fällt der grösste Theil der neuen Verbindung als weisse, voluminöse Masse aus. Lässt man Flüssigkeit sammt Niederschlag im Vacuumexsiccator auf die Hälfte eindunsten, so ist die Abscheidung so vollständig, dass die Ausbeute nahezu quantitativ wird. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag bei $158-159^{\circ}$, stieg aber bei 3-4-maligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser auf $165-166^{\circ}$ (corr. $168-169^{\circ}$). Das Präparat gab nach dem Trocknen über Schwefelsäure folgende Zahlen:

0.1375 g Sbst.: 0.2710 g CO_2 , 0.0670 g H_2O . — 0.1656 g Sbst.: 17.7 ccm N (17.5° , 774 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 53.54, H 5.41, N 12.49.

Gef. » 53.75, » 5.46, » 12.61.

Die Verbindung krystallisirt aus Wasser in feinen, meist sternförmig vereinigten Nadeln. Sie löst sich darin in der Hitze sehr leicht und wird auch bei gewöhnlicher Temperatur von reinem Wasser in so erheblicher Menge aufgenommen, dass beim Umkrystallisiren

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. **35**, 226 [1902].

²⁾ Diese Berichte **15**, 1735 [1882].

aus der 8-fachen Menge beträchtliche Verluste entstehen. Viel schwerer löslich ist sie bei Gegenwart von Kochsalz. In Alkohol ist sie noch viel leichter löslich als in Wasser.

Ein Präparat, welches aus natürlichem Serin auf die gleiche Art dargestellt war, zeigte dieselben Eigenschaften¹⁾.

Verwandlung des Serins in α -Alanin.

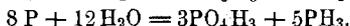
1 g Serin wurde mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) und 0.3 g rothem Phosphor²⁾ im Einschlussrohr 5 Stdn. auf 120—125° erhitzt, dann die farblose Lösung mit Wasser auf 300 ccm verdünnt, der Jodwasserstoff durch Kochen mit Bleioxyd entfernt und das Filtrat nach dem Fällern mit Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbade verdampft. Dabei blieb das Alanin als fast farblose Krystallmasse zurück. Die Ausbeute betrug 0.8 g oder fast 95 pCt. der Theorie. Es wurde in wenig Wasser gelöst und durch Alkohol wieder ausgefällt; es schmolz dann gleichzeitig mit einer Probe reinen Alanins beim raschen Erhitzen gegen 285° (corr. 295°) unter Gasentwicklung.

Zur weiteren Charakterisirung wurde es mit Phenylcyanat in der bekannten Weise combinirt. Die so erhaltene Phenylureidosäure

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 226.

²⁾ Der Ueberschuss von Phosphor, den man bei solchen Reductionen anzuwenden pflegt, verschwindet in der Regel vollständig, weil er unter dem Einfluss des Jodwasserstoffs theils oxydirt, theils reducirt wird. Oppenheim hat schon im Jahre 1864 festgestellt (Bull. soc. chim. [I] 2, 163), dass beim 2-stündigen Erhitzen von amorphem Phosphor und concentrirtem Jodwasserstoff im geschlossenen Rohr auf 160° phosphorige Säure und Jodphosphonium entstehen. Ich war trotzdem einigermaassen überrascht durch die Beobachtung, dass diese Reaction schon bei 100° ziemlich rasch und recht glatt verläuft.

Als 3 g amorpher Phosphor mit 10 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 im geschlossenen Rohr 12 Stdn. auf 100° erhitzt wurden, verschwand der Phosphor vollständig, und die Menge des in schönen Krystallen abgetrennten Jodphosphoniums betrug nach dem Erkalten ungefähr 8 g. Da die Flüssigkeit sowohl phosphorige Säure wie Phosphorsäure enthielt, so hat man bei der Erklärung des Vorganges die folgenden beiden Gleichungen zu berücksichtigen:



Nach der ersten würde die theoretische Menge an Jodphosphonium aus 3 g Phosphor 7.7 g, nach der zweiten 9.8 g betragen.

Als der gleiche Versuch mit der Abänderung wiederholt wurde, dass das Rohr dauernd geschüttelt wurde, war der Phosphor schon nach 4 Stdn. völlig verbraucht.

Fischer.

zeigte den von Kühn¹⁾ angegebenen Schmp. 170° (corr. 173°) und gab folgende Zahlen:

0.1972 g Sbst.: 0.4179 g CO₂, 0.1004 g H₂O.
 C₁₀H₁₂O₃N₂. Ber. C 57.66, H 5.82.
 Gef. » 57.79, » 5.71.

Derselbe Versuch mit natürlichem Serin ausgeführt, gab das gleiche Resultat.

Isoserin (β -Amino- α -oxy-propionsäure).

Die Verbindung wird am bequemsten aus β -Chlormilchsäure bereitet. Zur Darstellung der Letzteren benutzten wir das Verfahren V. von Richter's²⁾.

Wir liessen 100 g Epichlorhydrin in 350 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.38), welche mit Eis gekühlt war, im Laufe von 10 Minuten einfließen. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine lebhaft Reaction eintrat, die nach etwa 10 Minuten beendet war. Es wurde noch 20—30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, die erkaltete Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt und 8 Mal mit je $\frac{1}{4}$ L Aether ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden verdampft und der Rückstand bei 20 mm Druck so lange auf 50—60° erhitzt, bis das Wasser und die Salpetersäure möglichst entfernt waren. Der zurückbleibende Syrup erstarrte bald krystallinisch und wurde durch Abpressen auf porösem Thon von der Mutterlauge völlig befreit. Die Ausbeute betrug etwa 50 pCt. des angewandten Epichlorhydrins.

Zur Verwandlung in die Aminoverbindung erhitzen wir 50 g der Chlormilchsäure, deren weitere Reinigung nicht nöthig ist, mit 500 g Ammoniak von 23 pCt. im eisernen Autoclaven 4 Stdn. auf 130°. Wir verdampften dann das überschüssige Ammoniak, lösten den Rückstand in 2 L Wasser und kochten mit gewöhnlichem Bleioxyd, bis das Ammoniak verschwunden und die Lösung fast chlorfrei geworden war. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Mutterlauge bis zur Krystallisation verdampft. Die kaum gefärbten Krystalle wurden nach mehrstündigem Stehen bei 0° filtrirt und durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Bei Anwendung von reiner Chlormilchsäure beträgt die Ausbeute an reinem Isoserin 70 pCt. der Theorie, bei Verwendung der unreinen Säure war sie etwas geringer. Die Reinheit des Isoserins wurde durch die Analyse controlirt.

0.1757 g Sbst.: 0.2196 g CO₂, 0.1062 g H₂O. — 0.1910 g Sbst.: 22.4 ccm N (22°, 757 mm).

¹⁾ Diese Berichte 17, 2884 [1884].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 20, 193 [1879].

$C_3H_7O_3N$. Ber. C 34.26, H 6.73, N 13.32.
Gef. » 34.09, » 6.78, » 13.24.

Den älteren Angaben über das Isoserin haben wir Folgendes zuzufügen. Beim Erhitzen im Capillarrohr verhält es sich ähnlich dem Serin. Es färbt sich beim raschen Erwärmen gegen 238° braun und schmilzt gegen 242° (corr. 248°) unter Zersetzung. Im Gegensatz zu dem süßen Serin ist es fast geschmacklos.

Das Kupfersalz, auf die gewöhnliche Art dargestellt, ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich bei genügender Concentration in der Kälte in dunkelblauen Nadeln ab. Diese haben die ungewöhnliche Zusammensetzung $C_3H_5O_3NCu + 3H_2O$. Das Krystallwasser entweicht zum allergrössten Theil (20.76 pCt.) bei 110° ; der Rest ging vollständig erst bei 170° fort (3.83 pCt.).

0.3375 g Subst. verloren bei 170° 0.0830 g H_2O und gaben 0.1216 g CuO .

$C_3H_5O_3NCu + 3H_2O$. Ber. H_2O 24.50, Cu 28.82.
Gef. » 24.59, » 28.79.

Die naheliegende Vermuthung, dass hier ein basisches Salz vorliege, wird unwahrscheinlich durch die Beobachtung, dass das Salz durch Vermischen mit mehr Isoserin in wässriger Lösung nicht verändert wird. Wir halten es demnach für wahrscheinlich, dass die Alkoholgruppe des Isoserins bei der Fixirung des Kupfers theilhaftig ist, wie man es bekanntlich bei den complexen Kupfersalzen der Weinsäure schon lange annimmt.

Beachtenswerth ist das abweichende Verhalten des Serins, welches ein einfaches Kupfersalz bildet.

Da das Isoserin die am leichtesten zugängliche Aminoxyssäure ist, haben wir es benutzt, um die Frage zu prüfen, ob sich bei diesen Säuren die Ester ebenso leicht isoliren lassen wie bei den Amino-säuren.

2 g gepulvertes Isoserin wurden mit 10 ccm absolutem Alkohol übergossen, Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei klare Lösung eintrat. Die Flüssigkeit wurde unter stark vermindertem Druck bei 35° abgedampft und zur Vervollständigung der Esterificirung die ganze Operation wiederholt. Beim abermaligen Abdampfen im Vacuum blieb der salzsaure Iso-serinester als farbloser Syrup zurück. Er wurde mit Aether überschichtet, mit einer höchst concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat allmählich unter Abkühlen und Umschütteln im Ueberschuss versetzt, und der Aether öfters erneuert. Beim Abdampfen blieb der Ester des Isoserins als dicke Flüssigkeit von schwach basischem Geruch zurück, die in der Kälte zu einer Masse kaum gefärbter Krystalle erstarrte. Die Ausbeute an diesem Product betrug 40 pCt. der Theorie. Während der Ester bei 8 mm Druck nicht destillirt werden konnte,

gelang die Sublimation bei 0.25 mm Druck aus einem Bade, dessen Temperatur 95° betrug. Allerdings wurde dabei ein erheblicher Theil des Esters unter Abspaltung von Alkohol zersetzt. Das sublimirte Product bildete farblose, kurze Nadeln, die in Aether schwer löslich sind; es schmilzt bei 75—76°; die wässrige Lösung reagirt basisch.

0.1940 g Sbst.: 0.3189 g CO₂, 0.1408 g H₂O. — 0.2695 g Sbst.: 24.4 ccm N (17°, 765 mm).

C₅H₁₁O₃N. Ber. C 45.08, H 8.34, N 10.52.

Gef. » 44.83, » 8.10, » 10.57.

Phenylcyanat-Isoserin, C₆H₅.NH.CO.NH.CH₂.CH(OH).CO₂H.

Die Darstellung der Verbindung ist genau dieselbe wie beim Serin. Die Ausbeute betrug 85 pCt. der Theorie. Für die Analyse diente ein Präparat, das dreimal aus heissem Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet war.

0.2413 g Sbst.: 0.4723 g CO₂, 0.1225 g H₂O. — 0.2322 g Sbst.: 25.4 ccm N (22°, 763 mm).

C₁₀H₁₂O₄N₂. Ber. C 53.54, H 5.41, N 12.49.

Gef. » 53.38, » 5.69, » 12.45.

Die Verbindung schmilzt bei 180—181° (corr. 183—184°) unter Gasentwicklung. Sie ist in Alkohol leicht, in Aether fast garnicht löslich. Von Wasser verlangt sie bei 100° etwa 16 Theile und bei 20° etwa 200 Theile zur Lösung (Bestimmung nur approximativ). Aus heisser, wässriger, nicht zu concentrirter Lösung krystallisirt sie beim langsamen Erkalten in langen, anscheinend rechtwinkligen Tafeln, die meist zu Rosetten verwachsen sind. Im Gegensatz zu den Phenylcyanatderivaten der gewöhnlichen α-Aminosäuren wird sie durch Kochen und Abdampfen mit 25-procentiger Salzsäure nicht in das Anhydrid verwandelt.

Reduction des Isoserins.

Die Operation wurde ebenso ausgeführt wie beim Serin. Die Ausbeute an β-Aminopropionsäure betrug 65 pCt. der Theorie. Das Präparat schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ebenso wie eine aus β-Jodpropionsäure hergestellte Vergleichsprobe bei 195—196°¹⁾ (corr. 199—200°). Zur weiteren Identificirung haben wir das β-Alanin aus dem Isoserin in der gewöhnlichen Weise in alkalischer Lösung mit Phenylcyanat combinirt. Die Ausbeute an β-Phenyluretidopropionsäure betrug mehr als 80 pCt. der Theorie. Nach drei-

¹⁾ Derselbe Schmelzpunkt ist von Hoogewerff und van Dorp (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 10, 5) gefunden worden. Die Angabe von Kwisda (Wiener Monatshefte 12, 422), dass das β-Alanin bei 220° noch nicht schmilzt, ist demnach unrichtig.

maligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schmolz das Präparat bei 171° (corr. 174°) und gab nach dem Trocknen über Schwefelsäure folgende Zahlen:

0.1853 g Sbst.: 0.3896 g CO_2 , 0.0974 g H_2O .

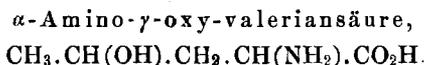
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 57.66, H 5.82.

Gef. » 57.34, » 5.89.

Die Verbindung ist bereits von Hoogewerff und van Dorp¹⁾ auf ganz anderem Wege, nämlich aus Succinylphenylbromamid und Kalilauge erhalten worden, und ihre Angaben, besonders über den Schmelzpunkt, stimmen mit unseren Beobachtungen überein.

Wir haben endlich noch die Verbindung nach der Vorschrift von Hoogewerff und van Dorp²⁾ durch Erhitzen mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid, das Phenylhydrouracil, übergeführt und fanden ebenfalls den Schmp. $231-234^{\circ}$ (corr. $236-239^{\circ}$).

Hiernach kann kein Zweifel sein, dass die durch Reduction des Isoserins entstehende Aminosäure identisch mit dem β -Alanin ist.



20 g Aldol werden zunächst durch Auflösen in der gleichen Menge Aether, Abkühlen auf 0° und Einleiten von Ammoniak auf bekannte Art in Aldol-Ammoniak übergeführt, das als fast farbloses Oel aus dem Aether ausfällt und mechanisch leicht davon getrennt werden kann. Vermischt man dieses Product mit der berechneten Menge wasserfreier Blausäure (9 ccm) und lässt 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, so resultirt ein schwach röthlich gefärbtes, dickes Oel, welches zur Verseifung der Nitrilgruppe zunächst in 100 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.19), die mit Eis gekühlt ist, langsam eingetragen wird. Die hierbei entstehende, braunrothe Lösung wird nach dem Verdünnen mit 100 ccm Wasser eine Stunde lang gekocht, dann im Vacuum zur Entfernung der Salzsäure abgedampft, der Rückstand in 1 L Wasser gelöst, mit Bleioxyd gekocht, bis das Ammoniak vertrieben und das Chlor gefällt ist, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und die Mutterlauge auf dem Wasserbade verdampft. Dabei bleibt die Aminosäure als rothbraun gefärbte Masse zurück. Sie wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem 80-procentigem Alkohol gereinigt. Die Ausbeute an reiner Säure betrug etwa 30 pCt. der Theorie.

Für die Analyse war das Präparat im Vacuum getrocknet.

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 9, 54. ²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 9, 57.

0.1848 g Sbst.: 0.3084 g CO₂, 0.1370 g H₂O. — 0.2003 g Sbst.: 0.3315 g CO₂, 0.1475 g H₂O. — 0.1529 g Sbst.: 13.5 ccm N (18°, 772 mm).

C₅H₁₁O₃N. Ber. C 45.08, H 8.34, N 10.52.

Gef. » 45.51, 45.14 » 8.31, 8.26, » 10.37.

Die Säure krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in farblosen, zugespitzten und meist sternförmig verwachsenen mikroskopischen Blättchen. Sie ist auch in kaltem Wasser sehr leicht (annähernd in 1½ Theilen), in absolutem Alkohol aber schwer löslich. Im Capillarrohr rasch erhitzt, schmilzt sie gegen 212° unter Zersetzung. Sie schmeckt süß, reagirt neutral und löst Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe.

Das Kupfersalz wurde in der gewöhnlichen Weise mit Kupferoxyd hergestellt. Es krystallisirt in sechsseitigen Tafeln von regelmässigem Habitus. Für die Analyse war es an der Luft getrocknet; es enthält kein Krystallwasser.

0.3016 g Sbst.: 0.0730 g CuO.

Cu(C₅H₁₀O₃N)₂. Ber. Cu 19.40. Gef. Cu 19.34.

Das Salz löst sich mit dunkelblauer Farbe in Wasser, wovon in der Kälte annähernd 13 Theile, in der Hitze viel weniger zur Lösung nothwendig sind. In Alkohol ist es unlöslich.

Lacton der α-Amino-γ-oxy-valeriansäure.

Ob beim Stehen oder Eindampfen einer wässrigen Lösung der Oxyaminosäure schon Lactonbildung eintritt, können wir nicht sagen. Sehr rasch erfolgt dieselbe aber bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure, die bei den gewöhnlichen Aminosäuren Ester liefert.

4 g der Säure wurden mit 20 ccm absolutem Alkohol übergossen und Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet, wobei klare Lösung erfolgte. Als dann ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde, fiel schon in der Hitze das Hydrochlorat des Lactons in glänzenden Blättchen oder kleinen Prismen aus, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, beim Erhitzen im Capillarrohr bei 194—196° (corr. 198—200°) unter Zersetzung schmolzen und, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung C₅H₉O₂N.HCl hatten.

0.2311 g Sbst.: 0.2189 g AgCl.

Ber. Cl 23.42. Gef. Cl 23.43.

Um die Lactonbildung sicher zu Ende zu führen, wurde die erste alkoholische Mutterlauge unter stark vermindertem Druck verdampft, der Rückstand der gleichen Behandlung mit Alkohol und Salzsäure unterworfen und dann die Flüssigkeit zur völligen Gewinnung des Hydrochlorats wieder im Vacuum abgedampft.

Zur Darstellung des freien Lactons wird das salzsaure Salz in möglichst wenig Wasser gelöst, stark abgekühlt, und eine sehr concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat zugegeben. Extrahirt man

dann wiederholt mit ziemlich viel Aether, trocknet den Letzteren rasch mit Natriumsulfat und verdunstet ihn, so bleibt das Lacton in einer Ausbeute von 90 pCt. der Theorie als basisch riechendes Oel zurück, welches unter 13 mm Druck bei 123—125° kocht.

0.3372 g Sbst.: 0.6424 g CO₂, 0.2442 g H₂O. — 0.2791 g Sbst.: 28.6 ccm N (18°, 765 mm).

C₅H₉O₂N. Ber. C 52.13, H 7.91, N 12.16.

Gef. » 51.96, » 8.12, » 11.92.

Das Lacton ist eine farblose, hygroskopische Flüssigkeit, deren wässrige Lösung stark basisch reagirt.

Lässt man die reine Verbindung bei Zimmertemperatur einige Stunden stehen, so beginnt die Abscheidung von Krystallen, und nach mehreren Tagen ist die Masse völlig erstarrt. Die gleiche Umwandlung erfolgt auch in ätherischer Lösung; dies ist der Grund, weshalb man bei der Darstellung des freien Lactons schnell operiren muss.

Das feste Umwandlungsproduct hat die Eigenschaften eines Diacipiperazins.

Di-β-oxypropyl-Diacipiperazin,

CH₃.CH(OH).CH₂.CH.CO.NH

NH.CO.CH.CH₂.CH(OH).CH₃

Die Verbindung wird am besten durch mehrtägiges Stehenlassen des zuvor beschriebenen Lactons gewonnen und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Sie scheidet sich daraus in Aggregaten von beiderseits zugespitzten Blättchen ab, welche bei 218—220° (corr. 223—225°) schmelzen und für die Analyse über Schwefelsäure getrocknet waren.

0.1844 g Sbst.: 0.3529 g CO₂, 0.1324 g H₂O. — 0.1747 g Sbst.: 18.2 ccm N (18°, 762 mm).

C₁₀H₁₈O₄N₂. Ber. C 52.13, H 7.91, N 12.16.

Gef. » 52.19, » 8.05, » 12.06.

Für die Bestimmung des Molekulargewichtes diente die wässrige Lösung.

0.1787 g Sbst., in 15 g Wasser gelöst, erniedrigten den Gefrierpunkt um 0.101°.

C₁₀H₁₈O₄N₂. Ber. Mol.-Gew. 230.2. Gef. Mol.-Gew. 224.

Die Verbindung ist geruchlos; sie kann unter 10 mm Druck nicht destillirt werden. Sie ist in Aether äusserst schwer, in Wasser dagegen leicht löslich. Diese Lösung reagirt neutral und färbt sich beim Kochen mit gefälltem Kupferoxyd nicht blau.

Alle diese Eigenschaften stehen mit der oben angenommenen Structurformel in Einklang.

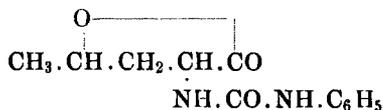
Phenylcyanatverbindung der α -Amino- γ -oxy-valeriansäure.

Löst man die Oxyaminosäure in etwas mehr als der für 1 Mol. berechneten Menge Normal-Natronlauge und schüttelt bei 0° mit Phenylcyanat, bis die Abscheidung von Diphenylharnstoff beginnt, so ist der neue Körper in der alkalischen Lösung enthalten und scheidet sich daraus beim Ansäuern als Oel ab, welches aber bald krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute betrug 80 pCt. der Theorie. Für die Analyse wurde das Präparat zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

0.1927 g Sbst.: 0.4340 g CO₂, 0.1050 g H₂O. — 0.1932 g Sbst.: 0.4357 g CO₂, 0.1051 g H₂O. — 0.1961 g Sbst.: 20.3 ccm N (18°, 760 mm).

C₁₂H₁₄O₃N₂. Ber. C 61.51, H 6.02, N 11.96.
Gef. » 61.42, 61.50, » 6.11, 6.10, » 11.96.

Wie die Zahlen zeigen, findet zugleich mit der Addition des Phenylcyanats Abspaltung von 1 Mol. Wasser statt, und da das so entstehende Anhydrid in Natronlauge wieder leicht löslich ist, wahrscheinlich unter Rückbildung der Säure, so glauben wir, dass hier die Phenylcyanatverbindung des zuvor beschriebenen Lactons vorliegt, dass also der Körper die Structur



hat.

Der Schmelzpunkt liegt bei 163—164° (corr. 165—166°). Die Substanz ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem erheblich leichter löslich und krystallisirt daraus in farblosen Nadeln oder Prismen; in Alkohol und Aceton löst sie sich leicht, in Aether aber wieder sehr schwer.

Reduction der α -Amino- γ -oxy-valeriansäure.

2 g der Säure wurden mit 0.6 g rothem Phosphor und 20 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) im Rohr 5 Stdn. auf 140° erhitzt und die Flüssigkeit wie gewöhnlich auf Aminosäure verarbeitet. Das Product, dessen Menge 1 g betrug, schmolz nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zersetzung gegen 280° (corr. 290°) und zeigte auch in den sonstigen Eigenschaften Uebereinstimmung mit der α -Amino-*n*-valeriansäure. Für die Analyse wurde das Kupfersalz benutzt, welches in lufttrockenem Zustand kein Krystallwasser enthielt.

0.1318 g Sbst.: 0.0354 g CuO.

(C₅H₁₀O₂N)₂Cu. Ber. Cu 21.50. Gef. Cu 21.46.

Galaheptosaminsäure,
 $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$.

Als Ausgangsmaterial diente das Galactosimin-Ammoniak, welches man aus Galactose und methylalkoholischem Ammoniak nach der Vorschrift von Lobry de Bruyn und van Leent¹⁾ erhält.

35 g des frisch bereiteten, nur abfiltrirten und abgepressten Präparats werden mit überschüssiger Blausäure (16 ccm wasserfreier Säure) übergossen und dann 20 ccm Wasser zugegeben. In 10–15 Minuten ist eine klare Lösung entstanden, die sich langsam von selbst auf etwa 40° erwärmt und gleichzeitig färbt. Wenn sie nach etwa 3 Stdn. anfängt, dunkelbraun zu werden, giesst man sie langsam in 200 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.19), welche mit Eis gekühlt ist. Nach eintägigem Stehen wird die schmutzig braune Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck möglichst weit eingedampft, dann der Rückstand in 150 ccm Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt, bis die Flüssigkeit stark nach Ammoniak riecht, aber noch unzersetztes Chlorammonium enthält. Wird jetzt das in Freiheit gesetzte Ammoniak weggekocht und die Flüssigkeit in Eis abgekühlt, so scheidet sich die schwer lösliche Galaheptosaminsäure als schwach gefärbte Krystallmasse ab. Die Ausbeute beträgt 20–25 pCt. der Theorie. Einmaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von etwas Thierkohle genügt, um ein reines, farbloses Präparat zu gewinnen.

Für die Analyse war der Körper nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung enthält ein Molekül Krystallwasser, das bei 130° entweicht.

0.1940 g Sbst.: 0.2463 g CO₂, 0.1235 g H₂O. — 0.2291 g Sbst.: 11.6 ccm N (19°, 765.5 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 34.54, H 6.99, N 5.76.
 Gef. » 34.63, » 7.14, » 5.81.

0.4909 g Sbst. verloren bei 130° 0.0364 g H₂O.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H₂O 7.41. Gef. H₂O 7.41.

0.1897 g der bei 130° getrockneten Sbst.: 0.2589 g CO₂, 0.1145 g H₂O.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}$. Ber. C 37.30, H 6.75.

Gef. » 37.22, » 6.77.

Die Säure krystallisirt in mikroskopischen, rechtwinkligen Tafeln oder Prismen. In Wasser ist sie verhältnissmässig schwer löslich, denn sie verlangt beim Kochen ungefähr 30 Theile. Bei 20° ist die Löslichkeit 1:962; für die Bestimmung dieses Werthes diente eine Lösung, welche durch 5-stündiges Schütteln der gepulverten Substanz mit Wasser bei 20° hergestellt war. In Alkohol und Aether ist die Säure unlöslich. Beim Erhitzen im Capillarrohr bräunt sie sich von 210° an und schmilzt gegen 235° (corr. 240°) unter Gasentwicklung. Sie

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 14, 140.

löst sich leicht in Natronlauge und auch in überschüssigem Ammoniak. Beim Kochen der Lösung wird aber das Ammoniumsalz unter Entweichen der Base ganz zersetzt. Ferner wird die Galaheptosaminsäure leicht von 5-procentiger Salzsäure aufgenommen, aber durch Zusatz von Alkohol unverändert wieder abgeschieden. Die Lösung in 5-procentiger Salzsäure zeigt schwache Rechtsdrehung.

1.2967 g wasserfreie Säure in 13,513 g 5-procentiger Salzsäure gelöst; 8.76 Procentgehalt, spec. Gewicht 1.058, drehte im 2 cm-Rohr bei 20° Natrium-Licht 2.08° nach rechts,

$$\text{mithin } [\alpha]_D^{20} = + 11.23^{\circ}.$$

Das Kupfersalz ist auch in heissem Wasser so schwer löslich, dass es sich auf die gewöhnliche Art schlecht darstellen lässt. Man gewinnt es am besten, indem man die Säure in der berechneten Menge Natronlauge löst und mit Kupfersulfat fällt. Für die Analyse wurde der schwach blaue Niederschlag aus heissem Wasser, wovon ungefähr 800 Theile zur Lösung nothwendig sind, umkrystallisirt. Beim Abkühlen fiel das Salz als hellblau gefärbte, feinkörnige Masse so vollständig aus, dass die Flüssigkeit kaum noch blau gefärbt war, und Kupfer nur mehr in Spuren enthielt.

Im lufttrocknen Zustand enthält das Salz zwei Moleküle Wasser, welche bei 130° entweichen.

0.2640 g Sbst. verloren bei 130° 0.0169 g H₂O und gaben 0.0380 g CuO.

(C₇H₁₄O₇N)₂Cu + 2H₂O. Ber. H₂O 6.58, Cu 11.61.

Gef. » 6.40, » 11.50.

Synthese der *l*-Glucosaminsäure.

Im Gegensatz zur Galactose fixirt die Arabinose bekanntlich nur ein Molekül Ammoniak.

20 g von diesem Arabinosimin, das nach der Vorschrift von Lobry de Bruyn und van Leent¹⁾ dargestellt war, wurden mit einem Gemisch von 10 ccm Wasser und 4.8 ccm reiner Blausäure (1 Mol.) übergossen und in verschlossenem Gefäss eine halbe Stunde auf 40° erhitzt. Zuerst entstand eine dünnflüssige Lösung, die aber bald dickflüssig wurde und anfang, sich dunkel zu färben. Diese Masse wurde in 100 ccm stark gekühlter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) eingetragen, 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, dann unter stark vermindertem Druck möglichst verdampft, und der Rückstand mit überschüssigem Barytwasser wieder im Vacuum abgedampft, um Ammoniak zu entfernen. Nachdem jetzt der Baryt durch Schwefelsäure abgeschieden und überschüssige Schwefelsäure und Salzsäure durch Kochen mit Bleioxyd gefällt waren, wurde das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, dann im Vacuum stark

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 14, 145.

concentrirt und mit Alkohol versetzt. Der hierbei entstehende Niederschlag ist eine dunkle, amorphe Masse. Reibt man ihn mit wenig Wasser (6 ccm) an, so gehen die syrupösen Producte in Lösung, während die Glucosaminsäure zurückbleibt und durch Trocknen auf Thon von der dunklen Mutterlauge leicht befreit werden kann. Die Ausbeute betrug 2 g, mithin nur 10 pCt. des angewandten Arabinosimins. Der Verlust ist wohl zum Theil durch die ungenügende Isolirungsmethode bedingt; noch mehr aber wird die Ausbeute durch den unvollständigen Verlauf der Blausäureaddition und die Empfindlichkeit des hierbei entstehenden Aminonitrils verringert.

Zur Reinigung haben wir die *l*-Glucosaminsäure aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Für die Analyse war sie bei 100° getrocknet.

0.1861 g Sbst.: 0.2515 g CO₂; 0.1129 g H₂O. — 0.1878 g Sbst.: 11.1 ccm N (20°, 770 mm).

C₆H₁₃O₆N. Ber. C 36.92, H 6.66, N 7.18.
Gef. » 36.86, » 6.80, » 6.86.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in farblosen, rechtwinkligen Tafeln oder Blättchen, auch in Nadeln. Ohne zu schmelzen, zersetzt sie sich über 250° in dunkle Producte. Sie gleicht in diesen äusseren Eigenschaften völlig der *d*-Glucosaminsäure.

Zum weiteren Vergleich diente die Bestimmung des optischen Verhaltens und der Löslichkeit. Das Drehungsvermögen der Säure in wässriger Lösung ist sehr schwach und seine Bestimmung wird noch durch ihre geringe Löslichkeit erschwert.

Für die folgenden Versuche diente deshalb eine übersättigte Lösung von 6.60 pCt.

Erheblich grösser wird die Drehung in salzsaurer Lösung und hier wurde auch eine geringe Multirotation beobachtet.

l-Verbindung.

a) 0.3000 g Sbst., gelöst in 4.25 g H₂O = 6.60 pCt., drehten bei 20° im 1 dem-Rohr gelbes Licht

0.26° nach rechts.

b) 0.3961 g Sbst., gelöst in 4.095 g 2¹/₂-proc. Salzsäure = 8.82 pCt., spec. Gewicht 1.046, drehten im 1 dem-Rohr bei 18° gelbes Licht

nach kurzer Zeit 1.50° nach rechts,

» 48 Stunden 1.32° » » ,

mithin Enddrehung $[\alpha]_D^{18} = + 14.31^\circ$.

d-Verbindung.

a) 0.386 g Sbst. in 5.46 g H₂O = 6.60 pCt. drehten bei 20° im 1 dem-Rohr gelbes Licht

0.24° nach links.

0.3505 g Sbst. in 5.00 g H₂O = 6.60 pCt. drehten bei 20° im 1 dem-Rohr gelbes Licht

0.24° nach links.

b) 0.4200 g Sbst., gelöst in 4.2044 g $2\frac{1}{2}$ -proc. Salzsäure = 9.09 pCt., spec. Gewicht 1.047, drehten im 1 dcm-Rohr bei 18° gelbes Licht
 nach 1 Stunde 1.50° nach links,
 » 30 Stunden 1.41° » » ,
 mithin Enddrehung $[\alpha]_D^{18} = -14.81^{\circ}$.

0.4750 g Sbst. in 4.8455 g $2\frac{1}{2}$ -procentiger Salzsäure = 8.93 pCt., spec. Gewicht 1.047, drehten bei 18° im 1 dcm-Rohr gelbes Licht
 nach kurzer Zeit 1.57° nach links,
 » 30 Stunden 1.37° » » ,
 mithin Enddrehung $[\alpha]_D^{18} = -14.65^{\circ}$ ¹⁾

Zur Bestimmung der Löslichkeit der Säuren dienten gesättigte Lösungen, die durch 5-stündiges Schütteln der feingepulverten Substanz mit Wasser von 20° im Thermostaten hergestellt waren.

	<i>d</i> -Glucosaminsäure:	<i>l</i> -Glucosaminsäure:
Löslichkeit: {	1 Theil in 38.6 Theilen H ₂ O,	1 Theil in 34.0 Theilen H ₂ O,
	1 » » 37.3 » »	1 » » 33.7 » »
		1 » » 33.8 » »
		1 » » 34.1 » »

Der Unterschied in der Löslichkeit beider Präparate ist zwar nicht so gross, dass er wesentlich für die zu entscheidende Frage in Betracht käme, aber wir müssen doch bemerken, dass es uns auch durch wiederholtes Umkrystallisiren des synthetischen Productes nicht gelungen ist, andere Werthe zu bekommen. Es scheint demnach die Säure in kleiner Menge einen Fremdkörper, vielleicht ein Isomeres, zu enthalten, das durch Umlösen nicht entfernt werden kann.

Um den letzten Zweifel an den Beziehungen beider Säuren zu einander zu beseitigen, haben wir deshalb den Racemkörper hergestellt.

Racemische Glucosaminsäure.

Jede der beiden activen Säuren löst sich in ungefähr der fünffachen Menge heissem Wasser; für ein Gemisch derselben ist aber eine viel grössere Quantität nöthig, weil sich alsbald der Racemkörper bildet.

Es wurden deshalb je 0.5 g der beiden optisch activen Säuren in zusammen 25 ccm kochendem Wasser gelöst. Beim Abkühlen erfolgte bald die Abscheidung von mikroskopisch kleinen, sehr dünnen Prismen, die vielfach wie Nadeln aussahen. Bei Zimmertemperatur betrug die Menge der ausgefallenen Krystalle 0.85 g. Diese ver-

¹⁾ In der früheren Abhandlung über *d*-Glucosaminsäure (Chitaminsäure) sind nur annähernde Werthe angegeben, und leider ist auch in Folge eines Versehens die Drehungsrichtung in wässriger Lösung falsch angeführt. (Diese Berichte 27, 143 [1894].)

langten zur Auflösung etwa die 24-fache Menge kochendes Wasser und nach 4-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur waren wieder 0.75 g ausgefallen.

Für die Analyse war das Präparat bei 100° getrocknet.

0.1814 g Subst.: 0.2454 g CO₂, 0.1101 g H₂O.

C₆H₁₃O₆N. Ber. C 36,92, H 6,66.

Gef. » 36,89, » 6,80.

Die Säure verhält sich beim Erhitzen genau so wie die activen Componenten, unterscheidet sich aber von diesen durch die viel geringere Löslichkeit in Wasser. Mit einer Lösung, welche durch 6-stündiges Schütteln der fein gepulverten Substanz mit Wasser bei 20° hergestellt war, fanden wir das Verhältniss 1:574. Aus dieser starken Verringerung der Löslichkeit darf man schliessen, dass es sich um einen wahren Racemkörper handelt. Selbstverständlich haben wir auch das optische Verhalten geprüft. Ein Lösung in 2½-procentiger Salzsäure, welche 4.5 pCt. der Aminosäure enthielt, erwies sich als völlig inactiv.

624. S. Gabriel und J. Colman: Zur Kenntniss des Amidoacetons.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. October 1902.)

Vor einer Reihe von Jahren haben S. Gabriel und G. Pinkus¹⁾ salzsaures Amidoaceton durch Reduction von Isonitrosoaceton in salzsaurer Lösung, sowie durch hydrolytische Spaltung von Acetonylphtalimid, CH₃.CO.CH₂.N:C₈H₄O₂, dargestellt und durch das Chloroplatinat, sowie durch das Pikrat C₃H₇NO.C₆H₃N₃O₇ + NaC₆H₂N₃O₇ + H₂O charakterisirt. Das Chlorhydrat selber liess sich damals, angesichts seiner leichten Zerfliesslichkeit, nicht rein gewinnen.

Bei der Bereitung grösserer Mengen ist es uns jetzt gelungen, das Salz in einer für die Analyse geeigneten Form zu erhalten. Wir haben es benutzt, um einige Versuche zur Isolirung des freien Aminoacetons anzustellen, wobei wir vorläufig eine andere Base erhielten, die weiter unten beschrieben werden soll.

Für die Darstellung des salzsauren Amidoacetons in grösserem Maassstabe ist es unbequem, mit dem leicht zugänglichen Isonitrosoaceton zu arbeiten, weil man nach der Reduction die erhaltenen zinnhaltigen Lösungen vor der Ausfällung des Metalls mit Schwefelwasserstoff stark verdünnen muss, also grosse Volumina

¹⁾ Diese Berichte 26, 2197 [1893].