

Ramsay<sup>1)</sup> hat bekanntlich eine Pyridincarbonensäure aus Lutidin erhalten, welche als mit der von Weidel und Herzig<sup>2)</sup> beschriebenen Isocinchomeronsäure identisch angesehen wurde, bis Epstein<sup>3)</sup> die Vermuthung äusserte, dass dieselbe als Dipicolinsäure anzusprechen sei, während Weidel und Herzig<sup>4)</sup> nach wie vor die Ramsay'sche Substanz für verunreinigte Isocinchomeronsäure erklärten.

Dementsprechend figurirt auch jetzt noch im »Beilstein«<sup>5)</sup> der von Ramsay aus dem Silbersalze und Jodmethyl erhaltene Ester unter den Derivaten der Isocinchomeronsäure.

Nach meinen oben erwähnten Versuchen dürfte nur die  $\alpha, \alpha'$ -Pyridindicarbonensäure beim Behandeln ihrer Salze mit Jodmethyl einen Ester geben und die Ramsay'sche Säure muss mit der Dipicolinsäure identisch sein.

Durch Darstellen des Chlorids, Diamids und Dimethylesters von reiner  $\alpha, \alpha'$ -Pyridindicarbonensäure — der Ester wurde aus dem Kalium- und Silber-Salze, sowie aus dem Chlorid bereitet — konnte ich auch wirklich Substanzen erhalten, welche der Beschreibung, die Ramsay von den entsprechenden Derivaten seiner Säure giebt, in allen Stücken entsprachen.

Prag, Chem. Labor. d. Deutschen Universität, 8. Februar 1903.

#### 116. C. Neuberg und H. Wolff: Ueber $\alpha$ - und $\beta$ -2-Amino-*d*-glucoheptonsäure.

[Aus dem chem. Laborat. d. s. Patholog. Instituts der Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 10. Februar 1903.)

Vor kurzem<sup>6)</sup> haben wir über eine neue  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -aminosäure berichtet, zu der man durch Anlagerung von Blausäure an Glucosamin und nachfolgende Verseifung gelangt. Da bei dieser Cyanhydrinreaction die ursprüngliche Aldehydgruppe zur Trägerin eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms wird, muss nach der Theorie die entstehende 2-Aminoglucoheptonsäure in zwei isomeren Formen auftreten. In der That haben wir nunmehr die früher nicht erhaltene isomere Säure aufgefunden, die wegen ihrer grossen Empfindlichkeit bei der damals angewandten Isolirungsmethode völliger Zersetzung anheimfällt.

<sup>1)</sup> Jahresber. 1877, 436; 1878, 438.

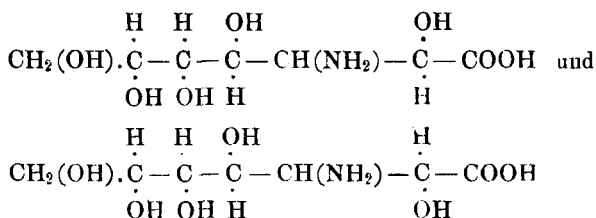
<sup>2)</sup> Monatshefte für Chem. 1, 4 [1880].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 231, 1 [1885]. <sup>4)</sup> Monatshefte f. Chem. 6, 980 [1885].

<sup>5)</sup> IV. Bd. S. 163.

<sup>6)</sup> C. Neuberg und H. Wolff, diese Berichte 35, 4018 [1902].

Die beiden Oxyaminosäuren, denen unter Benutzung des jüngst von E. Fischer und H. Leuchs<sup>1)</sup> gegebenen Symbols für *d*-Glucosamin die Formeln:



zukommen, haben wir in sehr ungleichen Mengen erhalten, doch müssen wir es angesichts der erwähnten Empfindlichkeit des neuen Isomeren dahingestellt sein lassen, ob diese Verschiedenheit durch ungleichen Verlauf der Synthese oder durch die Methodik bedingt ist.

Zur gleichzeitigen Darstellung beider Aminosäuren verfährt man zweckmässig so, dass man zunächst Cyanammonium mit Glucosaminchlorhydrat in der früher angegebenen Weise zur Umsetzung bringt. Die damals vorgeschriebene Verseifung und gleichzeitige Entfernung des Chlors durch Kochen mit Bleicarbonat hat man jedoch zu vermeiden, da bei dieser Operation das neue Isomere zersetzt wird. Wenn man aber das Reactionsproduct im Vacuum eindampft, den Rückstand in Wasser löst, wieder concentrirt und diese Behandlung bis zur völligen Vertreibung von überschüssigem Ammoniak und Cyanwasserstoff ev. wiederholt, so erfolgt von selber Verseifung, die sich durch deutlich saure Reaction des resultirenden Syrups kundgibt. Dieser wird mit der 25-fachen Menge heissen Wassers aufgenommen, mit Knochenkohle entfärbt und mit Kupfercarbonat gekocht, das sich unter Aufbrausen löst. Aus der klar filtrirten, blauen Flüssigkeit fällt durch Zusatz von reichlich Alkohol ein Gemisch der Kupfersalze von beiden Aminosäuren aus, das nur geringe Mengen von Kupferchlorid und Salmiak einschliesst. Das abgesaugte und mit Alkohol von 80 pCt. gewaschene Rohproduct wird mit Wasser von 60—80° digerirt; dabei geht das früher beschriebene, leicht lösliche Kupfersalz (der  $\alpha$ -2-Amino-*d*-gluco-heptonsäure) in Lösung, während das der neuen

#### $\beta$ -2-Amino-*d*-gluco-heptonsäure

zurückbleibt. Letzteres krystallisirt aus sehr viel heissem Wasser bei ganz langsamer Abkühlung in gut ausgebildeten, langgestreckten Prismen, während es bei schneller Abscheidung ein mikrokrySTALLINISCHES Pulver darstellt. Dieses blaugrün gefärbte Kupfersalz ist in beiden Fällen sehr schwer löslich und dadurch leicht von der isomeren Ver-

<sup>1)</sup> E. Fischer und H. Leuchs, diese Berichte 36, 25 [1903].

bindung zu trennen; gleich dieser zeigt es eine anomale Zusammensetzung, indem es ebenfalls auf eine Carboxylgruppe ein ganzes Atom Kupfer bindet.

0.1829 g Sbst.: 0.0512 g CuO. — 0.2149 g Sbst.: 0.2320 g CO<sub>2</sub>, 0.0876 g H<sub>2</sub>O; dabei bleiben im Schiffchen: 0.0595 g CuO. — 0.1952 g Sbst. verbrauchten 7.5 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach Kjeldahl.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>NCu. Ber. C 29.29, H 4.58, N 4.89, Cu 22.33.

Gef. » 29.44, » 4.56, » 5.39, » 22.12, 22.37.

Durch Zerlegung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man eine farblose Lösung der freien Säure. Nach Wegkochen des Schwefelwasserstoffs schmeckt dieselbe deutlich süß; sie zeigt in 5-procentiger Lösung bei Zimmertemperatur schwache Rechtsdrehung:  $[\alpha]_D = +1^\circ 34'$ . Die neue Säure krystallisirt nicht und trocknet im Vacuum unter Verfärbung zu einer amorphen, glasigen Masse ein; aus ihren Lösungen wird sie durch Bleiessig und Ammoniak gefällt. Ueberhaupt haben wir von ihr kein anderes krystallisiertes Derivat als das sehr charakteristische Kupfersalz erhalten, da im Gegensatz zur isomeren Säure auch die Alkaloïdsalze und die Phenyl-*i*-cyanat-Verbindung nicht krystallisiren. Gleich anderen Oxyaminosäuren giebt auch sie direct die Fichtenspahnreaction; von den gewöhnlichen Aminosäuren ist sie durch die lockere Bindung der Aminogruppe unterschieden, die beim Erwärmen mit Barytwasser und langsam auch beim Kochen mit Bleioxyd als Ammoniak abgespalten wird. Die Ausbeute an dieser Säure beträgt nur 4 pCt.

Die schon früher beschriebene

#### *α*-2-Amino-*d*-glucoheptonsäure

findet sich im wässrigen Auszug der mit Alkohol gefällten Kupfersalze. Sie kann hieraus nach Ausfällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff, Bindung des Chlorwasserstoffs an Silberoxyd und abermalige Behandlung mit Schwefelwasserstoff in einer Ausbeute von 20 pCt., berechnet auf angewandtes Glucosamin, isolirt werden.

Von Eigenschaften dieser Säure ist nachzutragen, dass sie durch Zersetzung des reinen Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff als wasserklare Lösung erhalten wird, die sich ohne Färbung zum Syrup verdampfen lässt. Eine 5-procentige Lösung desselben zeigt keine wahrnehmbare optische Activität; sie schmeckt deutlich süß, und zwar bei gleicher Concentration erheblich stärker als die *β*-Verbindung, und hinterlässt einen faden Nachgeschmack. Beim Kochen mit Barytwasser spaltet auch sie Ammoniak ab.