

gestattet hat, wo man früher auf solche Beobachtungen wegen Mangel an Material verzichten mußte.

Die Firma Schmidt & Haensch in Berlin liefert zu ihren Polarisationsapparaten auch die von mir gebrauchten engen Röhren, sowie die beiden, oben erwähnten, kleinen Glasgefäße. Letztere können übrigens auch von jedem geschickten Glasbläser angefertigt werden.

16. Emil Fischer und Karl Zach: Neue Synthese von Basen der Zuckergruppe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Dezember 1910)

Die Basen vom Typus des biologisch so interessanten Glucosamins sind bisher an Zahl sehr gering. Da sie aber in der Mitte zwischen den Kohlehydraten und Aminosäuren stehen, so wird man ihnen voraussichtlich noch öfters in der Lebewelt begegnen. Um ihre Auffindung zu erleichtern, halten wir es für zweckmäßig, möglichst viele von ihnen synthetisch herzustellen, und wir haben hierfür einen neuen Weg eingeschlagen. Durch langdauernde Wirkung von flüssigem trockenem Bromwasserstoff auf Pentacetylglucose entsteht nach E. Fischer und E. F. Armstrong¹⁾ die β -Acetodibromglucose, die beim Schütteln der methylalkoholischen Lösung mit Silbercarbonat ein Brom gegen Methoxyl austauscht und in das sog. Triacetyl-methylglucosidbromhydrin übergeht. Wie der Name ausdrückt, ist letzteres zu betrachten als ein Methylglucosid, in welchem ein Hydroxyl durch Brom ersetzt ist und die drei anderen Hydroxyle acetyliert sind. Diese Verbindung bildet das Ausgangsmaterial für unsere Versuche. Sie wird durch flüssiges Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. An die Stelle von Brom tritt die Aminogruppe, gleichzeitig werden die Acetylgruppen als Acetamid abgespalten, und es entsteht das ziemlich leicht krystallisierende Hydrobromid einer Base $C_7H_{15}O_5N$. Diese reduziert die Fehlingsche Lösung nicht; dagegen wird sie durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in das Salz einer sehr stark reduzierenden Base verwandelt, die von dem gewöhnlichen Glucosamin verschieden ist. Die nicht reduzierende Base betrachten wir als ein glucosidartiges Methylderivat der zweiten oder mit anderen Worten als ein Methylglucosid, in welchem ein Hydroxyl durch Amid

¹⁾ B. 35, 833 [1902].

ersetzt ist. Da über die Stellung dieses Amids und auch über die Konfiguration des ganzen Moleküls sich noch kein Urteil fällen läßt, so wollen wir die Verbindung $C_7H_{15}O_5N$ vorläufig als Amino-methylglucosid bezeichnen mit dem Vorbehalt, diesen Namen später durch einen besseren zu ersetzen.

Die gleiche Methode haben wir angewandt auf das Tetracetyl-mannitdichlorhydrin¹⁾ und ebenfalls das Hydrochlorid einer organischen Base erhalten, deren Zusammensetzung allerdings noch nicht festgestellt werden konnte. Wir beabsichtigen ferner, die erwähnten Halogenkörper der Wirkung von Reduktionsmitteln oder Basen zu unterwerfen und hierbei auch die Möglichkeit einer Änderung der Konfiguration zu prüfen.

Amino-methylglucosid.

In ein stark gekühltes Einschmelzrohr leitet man durch Calciumoxyd getrocknetes Ammoniak ein, bis die Menge der Flüssigkeit 12–15 cm beträgt, läßt das Ammoniak gefrieren, gibt dann 10 g reines gepulvertes Triacetyl-methylglucosid-bromhydrin zu und schließt das Rohr durch Abschmelzen. Dabei ist zu beachten, daß keine Feuchtigkeit durch die Flammengase in das Rohr eingeführt wird. Beim Auftauen des Ammoniak erfolgt im Verlauf von 1–2 Stunden klare Lösung. Das Rohr wird nun 7 Tage bei 15–18° aufbewahrt, dann nach starkem Abkühlen bis zum Gefrieren die Capillare geöffnet und das Ammoniak durch ruhiges Stehenlassen des Rohres außerhalb der Kühlflüssigkeit verdunstet. Hierbei bleibt ein Sirup zurück. Um das Ammoniak möglichst vollständig zu entfernen, empfiehlt es sich, zum Schluß die Capillare mit einer Luftpumpe zu verbinden und den Sirup auf 30–40° zu erwärmen. Man löst nun den Sirup in absolutem Alkohol, verdampft die Lösung in einem ziemlich geräumigen Kolben unter vermindertem Druck und extrahiert den zurückbleibenden Sirup unter häufigem Schütteln mehrmals mit warmem getrocknetem Essigäther. Dadurch wird das leicht lösliche Acetamid entfernt, während ein Gemisch von bromwasserstoffsäurem Aminoglucosid und Bromammonium als zähe Masse zurückbleibt. Diese wird in wenig heißem trockenem Methylalkohol gelöst und die Flüssigkeit mit viel trockenem Essigäther gefällt. Beim Stehen über Nacht erstarrt die anfangs sirupöse Ausscheidung krystallinisch. Sie wird abgesaugt, zerkleinert und mit absolutem Äthylalkohol ausgekocht, um das Bromammonium zu entfernen.

Der krystallinische Rückstand ist in der Regel farblos und besteht aus fast reinem Amino-methylglucosid-Hydrobromid. Die Ausbeute beträgt ungefähr 4 g oder 56% der Theorie. Zur völligen Reinigung wird das Salz in heißem trockenem Methylalkohol gelöst und durch trocknen Äther wieder gefällt. Es scheidet sich dabei ge-

¹⁾ E. Fischer und E. F. Armstrong, B. 35, 842 [1902].

wöhnlich sofort hübsch krystallinisch aus. Für die Analyse und die optischen Bestimmungen wurde die Substanz bei 78° unter 15—20 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1717 g Sbst.: 0.1930 g CO₂, 0.0931 g H₂O. — 0.1826 g Sbst.: 0.1245 g AgBr. — 0.1996 g Sbst.: 8.6 ccm N (15°, 754 mm).

C₇H₁₆O₅NBr (274.09). Ber. C 30.65, H 5.88, Br 29.17, N 5.11.

Gef. » 30.66, » 6.06, » 29.02, » 5.01.

0.2476 g Sbst. gelöst in Wasser. Gesamtgewicht 2.6201 g. $d^{20} = 1.041$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 2.08° ($\pm 0.02^\circ$) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -21.2^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

0.1980 g Sbst. gelöst in Wasser. Gesamtgewicht 2.1988 g. $d^{20} = 1.039$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.97° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -21.1^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

Das Hydrobromid hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Im Capillarrohr rasch erhitzt färbt es sich gegen 200° braun und schmilzt bis etwa 205° (korr.) unter Aufbrausen und Schwarzfärbung. Es löst sich äußerst leicht in Wasser, auch noch leicht in warmem Methylalkohol, dagegen ist es in absolutem Äthylalkohol selbst in der Hitze recht schwer löslich. Von Essigäther, Benzol, Chloroform und Äther wird es kaum aufgenommen. Aus methylalkoholischer Lösung mit Äther abgeschieden, krystallisiert es in farblosen langen Nadeln, die zu Büscheln oder kugeligen Aggregaten vereinigt sind, zuweilen aber auch blumen- oder tannenzweigartige Formen bilden. Der Geschmack ist schwach salzig, aber wenig charakteristisch. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus äußerst schwach sauer.

Das Hydrochlorid läßt sich leicht bereiten durch Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrobromids mit Chlorsilber und bleibt beim Verdunsten des Filtrats als krystallinische Masse zurück. Es wurde erst mit absolutem Alkohol gewaschen, dann gerade so wie das Hydrobromid in warmem Methylalkohol gelöst und durch Äther wieder abgeschieden. Für die Analyse und optische Bestimmung wurde ebenfalls bei 78° unter 15—20 mm Druck getrocknet.

0.1986 g Sbst.: 0.1235 g AgCl.

C₇H₁₆O₅NCl (229.58). Ber. Cl 15.44. Gef. Cl 15.38.

0.2592 g Sbst. in Wasser gelöst. Gesamtgewicht 2.6825 g. $d^{20} = 1.034$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 2.51° ($\pm 0.02^\circ$) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -25.1^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

Das Salz gleicht dem Hydrobromid in Krystallform, Löslichkeit und Geschmack. Im Capillarrohr rasch erhitzt zersetzt es sich nach vorheriger Gelbfärbung gegen 210° (215° korr.).

Um das freie Aminomethylglucosid zu gewinnen, haben wir die methylalkoholische Lösung des Hydrobromids mit Silberoxyd geschüttelt, aus dem Filtrat das ziemlich reichlich gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat zum Sirup verdampft. Dieser löst sich leicht in Methylalkohol und auf Zusatz von Äther fällt ein flockiger Niederschlag aus.

Hydrolyse des Amino-methylglucosids.

Da starke Säuren sekundäre Zersetzungen veranlassen, so haben wir die Hydrolyse mit *n*-Salzsäure durchgeführt. Das Hydrochlorid wird mit der zehnfachen Menge *n*-Salzsäure im geschlossenen Gefäß 2 Stdn. auf 100° erhitzt, und die ganz schwach gelb gefärbte Lösung im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk verdunstet. Der zurückbleibende Sirup wird beim Verreiben mit Äthylalkohol fest. Dieses Produkt zeigt alle Eigenschaften eines salzsauren Amino-Zuckers. Es reduziert in der Wärme sehr stark die Fehlingsche Lösung und bräunt sich rasch beim Erhitzen mit Alkalien. In beiden Fällen wird Ammoniak entbunden. Das Salz ist aber sicher verschieden von dem salzsauren Glucosamin, denn es löst sich in Wasser und starker Salzsäure viel leichter. Außerdem wird es beim Erwärmen mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade ähnlich den gewöhnlichen Zuckern ziemlich rasch zersetzt, wobei die Lösung sich erst gelb und später tief dunkel färbt. Unter denselben Bedingungen ist das salzsaure Glucosamin beständig. Endlich scheint es beim Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in wäßriger Lösung kein Phenylglucosazon, sondern ein anderes, schwerer krystallisierendes Osazon zu geben.

17. Franz Feist: Ringsynthese der Pyromellitsäure.

(Eingegangen am 2. Januar 1911.)

Vielfache Beobachtungen zeigen, daß die Doppelbindung in den Verbindungen der Glutaconsäure-Reihe kein starkes Additionsvermögen besitzt, daß Säuren und Ester dieser Reihe oft z. B. nur schwierig Brom addieren, und daß die gesättigten Bromadditionsprodukte wieder große Neigung zur Lückenbildung aufweisen.

Im α, β -Dibrom glutarsäureester (Formel I), der durch Einwirkung unverdünnten Broms auf Glutaconsäureester erhalten wird,