

sam aus einem Tropftrichter mit einer Lösung von 6 g Thiophen-carbonsäure-äthylester in 20 ccm absolutem Äther versetzt. Nach zweistündigem Sieden zersetzt man das allmählich rotbraun gewordene Reaktionsgemisch mit Eis, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus. Die so erhaltene dunkelrotbraune ätherische Lösung von Trithienyl-carbinol versetzt man sofort mit 6 ccm 70-prozentiger Perchlorsäure, worauf sich sehr bald prachtvoll blau schillernde Krystalle des gesuchten Trithienylmethyl-Perchlorates ausscheiden. Man saugt sie ab und trocknet sie auf Ton über Phosphorperoxyd im Vakuum.

Das sofortige Ausfällen des Perchlorats aus der ätherischen Carbinollösung ist deshalb nötig, weil sich diese Lösung durch Verharzung des Carbinols rasch verändert und dunkel färbt. Bei längerem Stehen, z. B. über Nacht, scheidet sich eine amorphe, blauschwarze Substanz aus, vermutlich ein Polymerisationsprodukt des Carbinols, wie eine ausgeführte Analyse gezeigt hat.

Trithienylmethyl-Perchlorat ist wenig löslich in Alkohol und Äther, besser in *sym.* Tetrachlor-äthan. Beim trocknen Erhitzen verpufft die Substanz lebhaft.

0.1508g Sbst.: 0.2390 g CO₂, 0.0426 g H₂O. — 0.1094 g Sbst.: 0.0446 g AgCl.

C₁₂H₉O₄S₃Cl. Ber. C 43.27, H 2.49, Cl 9.72.

Gef. » 43.22, » 3.15, » 10.09.

81. Hans Pringsheim und Gerhard Ruschmann: Zur Darstellung der Glucosaminsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. April 1915.)

Die Glucosaminsäure wurde zuerst von E. Fischer und F. Tiemann¹⁾ durch Oxydation des bromwasserstoffsäuren Glucosamins mit Brom erhalten. Für die Oxydation sind 2—3 Wochen erforderlich; dann muß man die Bromwasserstoffsäure mit Bleicarbonat und Silberoxyd entfernen, worauf noch die Filtration des feinverteilten Silbersulfids nach dem Ausfällen der Schwermetalle mit Schwefelwasserstoff eine gewisse Schwierigkeit bereitet. Nach dem Eindampfen erhält man schließlich die rohe Glucosaminsäure in 20—40-prozentiger Ausbeute des angewandten Glucosamin-bromhydrats; aber erst nach mehr-

¹⁾ B. 27, 138 [1894].

fachem Umkrystallisieren aus Wasser wird die Säure rein erhalten. Neuberg¹⁾ hat dann angegeben, daß man die Säure auch aus Glucosamin-chlorhydrat und zwar in 40-prozentiger Ausbeute durch die Bromoxydation gewinnen kann, wenn man die Oxydation auf 4 Wochen ausdehnt; doch dürfte in seiner Ausbeuteberechnung das zurückgewonnene Glucosamin in Abrechnung gebracht worden sein. Wir erhielten nach seinem Verfahren nur 20 % des angewandten Glucosamin-chlorhydrats.

Bequemer und schneller kann man die Glucosaminsäure gewinnen, wenn man die Methode von Heffter²⁾ zur Darstellung der Glucosäure aus Glucose durch Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd auf Glucosamin-chlorhydrat überträgt. Die Reaktion verläuft in der Wärme ganz glatt, die Halogenwasserstoffsäuren werden vom Quecksilber offenbar in der Oxydulform gebunden; denn man gewinnt sofort ein halogenfreies Filtrat, aus dem das Quecksilbersalz der Glucosaminsäure in Nadeln auskrystallisiert. Doch ist auch seine Gewinnung unnötig, man kann das Filtrat sofort mit Schwefelwasserstoff zerlegen und gewinnt dann nach dem Einengen 55 % des Glucosamin-chlorhydrates an Glucosaminsäure, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Alkohol in reiner Form zu 48 % erhalten wird.

20 g Glucosamin-chlorhydrat werden in 400 ccm Wasser gelöst. Zur Lösung gibt man 110 g gelbes Quecksilberoxyd. Dann wird bis zur Graufärbung des Quecksilberniederschlags unter häufigem Umschwenken auf dem Wasserbade erhitzt und darauf noch 5 Minuten über freier Flamme im Sieden erhalten. Der Quecksilberniederschlag wird in der Hitze abgesaugt und das heiße Filtrat unter dauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Entfernen des Quecksilbersulfids wird zuerst bis zur beginnenden Krystallisation der Glucosaminsäure unter vermindertem Druck bei 50–60° eingedampft. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank gewinnt man die erste Portion der Glucosaminsäure in völlig weißem Zustande. Ihr Filtrat wird nochmals im Vakuum eingeengt und das nun etwa 100 ccm betragende Flüssigkeitsvolumen in der Kälte mit 96-prozentigem Alkohol bis zur völligen Ausfällung der Glucosaminsäure versetzt. Die zweite Fraktion ist dann schwach gelb gefärbt. Beide Fraktionen wogen in getrocknetem Zustande 11 g. Diese wurden in der Hitze in der dazu nötigen Menge Wasser gelöst und nach dem Erkalten wieder mit Alkohol bis zur Vervollständigung der Fällung versetzt. Ausbeute 9.7 g oder 54 % der Theorie.

Für die Analyse wurde das Präparat bei 78° im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1800 g Sbst.: 0.2432 g CO₂, 0.1106 g H₂O. — 0.1370 g Sbst.: 0.1838 g CO₂, 0.0842 g H₂O. — 0.1209 g Sbst.: 7.8 ccm N (19°, 743.5 mm). — 0.1197 g Sbst.: 7.3 ccm N (19.6°, 761.5 mm).

¹⁾ B. 35, 4012 [1902].

²⁾ B. 22, 1049 [1889].

$C_6H_{13}O_6N$. Ber. C 36.92, H 6.66, N 7.18.
Gef. » 36.87, 36.59, » 6.88, 6.88, » 7.20, 7.03.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in 10 g Wasser ausgeführt.

0.1095 g Sbst. Δ 0.11°. — 0.1616 g Sbst. Δ 0.156°.

Ber. M 195.1. Gef. M 184, 192.

In Wasser fanden wir die Säure entsprechend den Angaben von Fischer und Tiemann optisch fast inaktiv. Ihr optisches Drehungsvermögen in 2 $\frac{1}{2}$ -prozentiger Salzsäure entsprach den Angaben von E. Fischer und H. Leuchs¹⁾, die $[\alpha]_D^{18} = -14.81$ und -14.65 fanden.

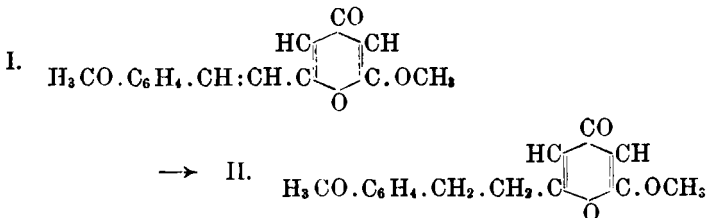
0.4929 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 8.0327 g. Drehung bei 20° und Natriumlicht -0.93° . $d^{20} = 1.0400$. $[\alpha]_D^{20} = 14.57^\circ$.

82. W. Borsche: Über die katalytische Reduktion der γ -Pyrone.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 6. April 1915.)

Vor kurzem²⁾ habe ich mit Fr. M. Gerhardt zusammen gefunden, daß Yangonin, $C_{15}H_{14}O_4$, in dem wir ein α -Methoxy- α_1 -*p*-methoxystyryl- γ -pyron (I.) erkannten, bei der katalytischen Reduktion nach Paal eine Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$, Dihydro-yangonin (II.) liefert:



Es lagert also nur an die Benzol- und γ -Pyrone ring verknüpfende Äthylengruppe Wasserstoff an, während der Pyrone ring selbst unangegriffen bleibt. Nun werden die γ -Pyrone trotz ihres vielfach eigenartigen Verhaltens in der Regel doch als doppelt α, β -ungesättigte Ketone betrachtet. Da letztere katalytisch ganz besonders leicht zu den gesättigten Ketonen reduziert werden können³⁾, war das

¹⁾ B. 36, 24 [1903].

²⁾ B. 47, 2902 [1914]. ³⁾ s. darüber z. B. B. 45, 46 [1912].