

Die um die c-Achse gemachte Drehkrystall-Aufnahme ist der des „Äthylens“ sehr ähnlich, jedoch decken sich die Punktlagen auf den einzelnen Schichtlinien nicht ganz. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, ist der Identitäts-Abstand mit 9.46 Å in Richtung der c-Achse um etwa 3% kleiner.

| Nr. | Kamera-Durchmesser 64.7 mm.  |                 | CuK $\alpha$ -Strahlung. |  |
|-----|------------------------------|-----------------|--------------------------|--|
|     | Schichtlinien-<br>Abstand 2e | c-Axe           | c                        |  |
| 1   | 10.66 mm                     | 9.487           | 9.487 Å                  |  |
| 2   | 22.26 „                      | 4.73 $\times$ 2 | 9.46 Å                   |  |
| 3   | 36.28 „                      | 3.15 $\times$ 3 | 9.45 Å                   |  |
| 4   | 55.85 „                      | 2.36 $\times$ 4 | 9.44 Å                   |  |

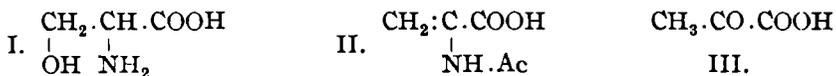
Aus den Messungen geht hervor, daß die Substanzen drei verschiedenen Krystallarten zugehören, die wohl alle derselben Klasse einzuordnen sind. In Bezug auf die dritte Substanz ist der Ausdruck „Mischkrystalle“ wohl nicht berechtigt; es handelt sich hier nicht um eine isomorphe Mischung, sondern voraussichtlich um eine Molekularverbindung.

### 394. Max Bergmann, Leonidas Zervas und Efim Silberkweit: Über Glucosaminsäure und ihre Desaminierung.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingegangen am 24. August 1931.)

Die Desaminierung der Amino-säuren, die im Stoffwechsel eine so große Rolle spielt, läßt sich in vitro besonders leicht bei den  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -amino-säuren nachahmen. So spaltet nach unseren früheren Ermittlungen<sup>1)</sup> Serin (I) beim Behandeln mit Essigsäure-anhydrid Wasser ab und liefert Derivate der  $\alpha$ -Amino-acrylsäure (II), die bei nachfolgender Hydrolyse besonders leicht zu Brenztraubensäure (III) führen. Ebenso verhält sich Phenyl-serin. Es handelt sich um eine allgemeine Reaktion der Serine ( $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -amino-säuren).



Dieser Regel folgt auch die Glucosaminsäure (IV). Mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat liefert sie, wie C. Neuberg<sup>2)</sup> schon vor längerer Zeit berichtet hat, eine Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N, über deren Struktur bisher nichts bekannt geworden ist. Wir konnten beweisen, daß sie ein zweifach ungesättigtes Lacton der Formel V ist. Sie ist optisch inaktiv, enthält also kein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Bei der katalytischen Hydrierung nimmt sie 2 Mol. Wasserstoff auf und bildet zwei isomere Lactone. Von diesem Ergebnis gibt Formel VII Rechenschaft, in der 2 neugebildete, asymmetrische Kohlenstoffatome zu finden sind. Beim Verkochen mit Salzsäure haben wir zwei stereoisomere Aminosäure-lacton-Hydrochloride (VIII) erhalten, deren Stickstoff quantitativ diazotierbar war.

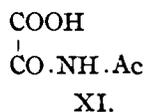
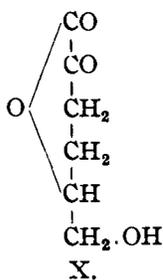
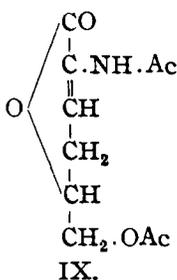
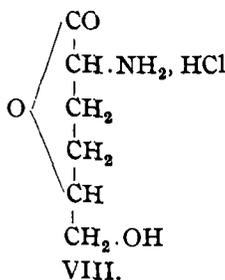
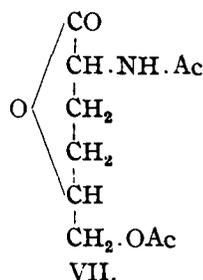
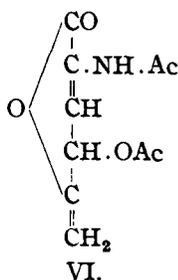
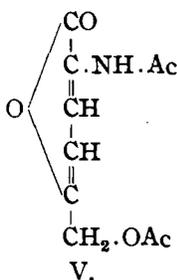
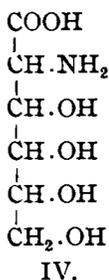
<sup>1)</sup> M. Bergmann u. D. Delis, A. 458, 76 [1927].

<sup>2)</sup> B. 35, 4014 [1902].

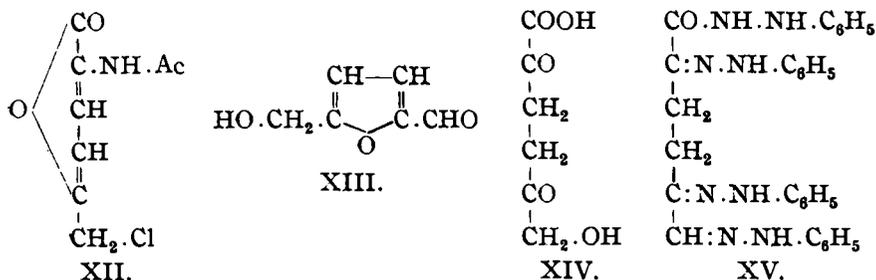
Bei der partiellen Hydrierung der Verbindung V erhielten wir das einfach ungesättigte, gut kristallisierte Lacton IX. Die 2.3-Stellung seiner Doppelbindung erschlossen wir aus folgenden Versuchen: Mit verd. Salzsäure entstand neben Salmiak das Lacton X der  $\alpha$ -Keto- $\delta$ ,  $\epsilon$ -dioxy-capronsäure, das wir als Phenyl-hydrizon charakterisierten. Andererseits entstand bei der Spaltung mit Ozon Acet-oxamidsäure (XI), die wir in Form ihres noch nicht bekannten schwerlöslichen Phenyl-hydrazids abscheiden konnten. Damit sind die Verbindungen V und IX als Abkömmlinge von Amino-acrylsäuren sichergestellt.

Die Lage der zweiten Doppelbindung des Lactons V in 4.5-Stellung folgt schon aus der Tatsache des Fehlens eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms. Läge die Doppelbindung in 5.6-Stellung (Formel VI), dann müßte Kohlenstoff 4 seine ursprüngliche Asymmetrie bewahrt haben. Mit Formel V steht es in Übereinstimmung, daß das doppelt ungesättigte Lacton mit starker Salzsäure schon in der Kälte nach wenigen Minuten ein Chlorhydrin (XII) bildet, dessen Halogen so beweglich ist, daß es mit Silberacetat mit größter Leichtigkeit unter Rückbildung von V ausgetauscht wird. Ferner ist das Halogen in XII direkt mit Silbernitrat fällbar. Die leichte Bildung und die große Beweglichkeit des Chlorhydrins erinnern an die Verhältnisse beim Oxymethyl- bzw. Chlormethyl-furfurol, dessen substituierte Methylgruppe ebenfalls an einem Kohlenstoffatom haftet, das außerdem noch an einem Äther-Sauerstoff und an einer Doppelbindung beteiligt ist (vergl. XIII). Diese Analogie stützt ebenfalls unsere Formulierung V als ungesättigtes  $\delta$ -Lacton.

Eine weitere Bestätigung für den  $\delta$ -Lactonring brachte uns das Verhalten des doppelt ungesättigten Lactons V gegen starke Essigsäure in Gegenwart von Phenyl-hydrazin. Wir erhielten dabei einen gelben, stickstoff-reichen Körper, der auf ein Lacton-Molekül 4 Mol. Phenyl-hydrazin aufgenommen hatte. Dies läßt sich nur erklären, wenn, außer Kohlenstoff 1



(Hydrazid-Bildung) und Kohlenstoff 2 (Hydrazon-Bildung), auch noch die Kohlenstoffatome 5 und 6 unter Osazon-Bildung reagiert haben (XV), wobei eine Diketensäure (XIV) als Zwischenprodukt auftreten muß. Würde der Lactonring nicht nach 5, sondern nach 4 gehen, so wäre die Osazon-Bildung nicht möglich.



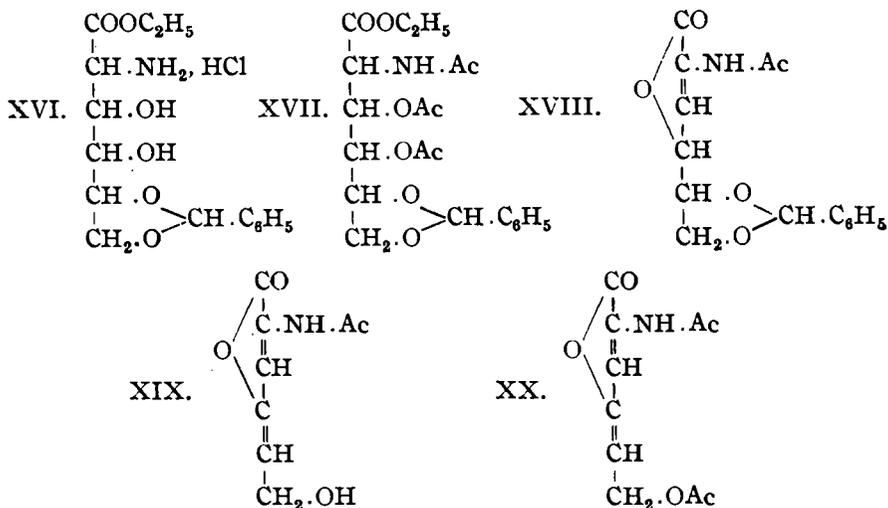
Die Gewinnung der Phenyl-hydrazin-Verbindung XV zeigt, daß man durch Desaminierung der Glucosaminsäure zur  $\alpha, \delta$ -Diketo- $\epsilon$ -oxycapronsäure gelangen kann, ähnlich wie wir vom Serin zur Brenztraubensäure kamen (s. o.) Allerdings konnten wir unsere Diketo-säure XIV nicht in Substanz isolieren; dies ist bei der großen Umwandlungslust dieses Stoffes verständlich. Als 1.4-Diketon läßt Säure XIV Übergänge in die Furan- und Pyrrolgruppe erwarten. Das doppelt ungesättigte Lacton V ist als Stickstoff-derivat der zweifach enolisierten Säure XIV anzusprechen.

Es mag noch erwähnt werden, daß Säure XIV die Carbonsäure eines Diketo-aldehyds ist, den R. Pummerer und W. Gump<sup>9)</sup> als Zwischenprodukt des Übergangs vom Oxymethyl-furfurol zur Lävulinsäure diskutiert haben.

Die Wasser-Abspaltung der Glucosaminsäure in 4.5-Stellung bleibt bei der Acetylierung aus, wenn das 5-Hydroxyl substituiert ist, wie es z. B. im Benzyliden-glucosaminsäure-ester (XVI) der Fall ist. Dieser gab nämlich bei der Behandlung mit Acetanhydrid-Natriumacetat neben dem Ester XVII das einfach ungesättigte Lacton XVIII. Entfernt man daraus mit kalter Salzsäure den Benzaldehyd, so erfolgt ohne weiteres gleichzeitig Wasser-Abspaltung in 4.5 unter Verschwinden der optischen Aktivität, und es resultiert Verbindung XIX. Dieser Versuch zeigt eindringlich die große Tendenz zur Ausbildung der 4.5-Doppelbindung.

Bei der Acetylierung von Verbindung XIX erhielten wir eine Diacetyl-Verbindung XX, die nach Schmelzpunkt und chemischen Eigenschaften zweifellos verschieden war von dem Einwirkungsprodukt V des Essigsäure-anhydrids auf Glucosaminsäure. Verbindung XX gibt nämlich mit starker Salzsäure kein Chlorhydrin, wohl aber beim Kochen bald eine kirschrote Färbung, die bei V ausbleibt. Durch den Nachweis dieser Verschiedenheit erfahren sowohl Formel XX, wie Formel V eine weitere Bestätigung.

<sup>9)</sup> B. 56, 999 [1923].



Wie unsere Versuche zeigen, hat freie Glucosaminsäure eine ausgesprochene Tendenz, bei der Acetylierung nicht nur in 2.3-Stellung, sondern auch in 4.5-Stellung Wasser abzuspalten unter Ausbildung von Doppelbindungen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die Gewährung von Mitteln zu dieser Arbeit.

### Beschreibung der Versuche.

Umwandlung von Glucosaminsäure in das Lacton V.

3 g Glucosaminsäure wurden mit 25 ccm Essigsäure-anhydrid und 3 g wasser-freiem Natriumacetat im Rundkolben mit Steigrohr bis zum Eintritt einer sichtbaren Umsetzung erhitzt; dann wurde sofort die Flamme entfernt. Nach Ablauf der stürmischen Reaktion wurde abgekühlt und mit 100 ccm Wasser verrührt, um das überschüssige Acetanhydrid zu zerstören. Hiernach wurde 3-mal mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform getrocknet und unter verringertem Druck verdampft. Beim Verreiben mit wenig Äther erfolgte Krystallisation: 1.3 g vom Schmp. 125°. Nach 2-maliger Krystallisation aus Benzol und dann aus Wasser schmolz das Lacton V bei 154° (korr.).

6.952 mg Sbst.: 13.630 mg CO<sub>2</sub>, 3.160 mg H<sub>2</sub>O. — 5.440 mg Sbst.: 10.705 mg CO<sub>2</sub>, 2.415 mg H<sub>2</sub>O. — 4.970 mg Sbst.: 0.280 ccm N (22°, 744 mm, nach Pregl). — 6.035 mg Sbst.: 0.332 ccm N (22°, 755 mm, nach Pregl).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N (225.1). Ber. C 53.31, H 4.93, N 6.22.  
Gef. „ 53.49, 53.67, „ 5.09, 4.97, „ 6.38, 6.32.

Das Lacton löst sich leicht in Eisessig, Aceton, Essigester und Chloroform, schwer in Wasser, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol in der Kälte. Es bildet lanzettförmige, farblose Krystalle, deren Lösungen optisch inaktiv sind. Die wäßrige Lösung reagiert neutral auf Lackmus. Natronlauge löst mit intensiver Gelbfärbung. Alkohol. Kalilauge wird rotbraun gefärbt, Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden reduziert. Dies alles sind Reaktionen auf Lactone, die im Ring ungesättigt sind.

Eine weitere Farbreaktion ist folgende: Wird Lacton V mit etwas konz. Ammoniak aufgeköcht, sofort gekühlt und unter Kühlung tropfenweise mit konz. Salzsäure versetzt, so entsteht eine rötliche Färbung, die rasch über dunkelblau in violett umschlägt, um nach einiger Zeit zu verschwinden.

Katalytische Hydrierung des Lactons V und Umwandlung in die beiden stereomeren  $\alpha$ -Amino- $\delta,\epsilon$ -dioxy-*n*-capronsäuren (VIII).

2.2 g des ungesättigten Lactons V wurden in Eisessig gelöst und in Gegenwart von Palladium-Schwarz<sup>4)</sup> katalytisch hydriert. Nach der Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff, die ungefähr innerhalb von 20 Min. stattfand, trat eine Verlangsamung der Hydrierungs-Geschwindigkeit ein. In etwa 2 Stdn. wurde ein weiteres Mol. Wasserstoff aufgenommen und die Hydrierung war beendet. Die vom Katalysator filtrierte Lösung wurde unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft, der sirupöse Rückstand mehrmals in Alkohol gelöst und wieder verdampft und dann mit 5-*n*. Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das beim Verdampfen der Lösung zurückgebliebene braune Öl wurde in wenig heißem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen schied sich daraus das Hydrochlorid der einen von den beiden zu erwartenden stereoisomeren  $\alpha$ -Amino- $\delta,\epsilon$ -dioxy-*n*-valeriansäuren (VIII) ab. Ausbeute 0.66 g. In der Mutterlauge befand sich das Hydrochlorid der zweiten stereoisomeren Amino-säure (s. unten). Die zuerst abgeschiedenen Krystalle wurden 2-mal aus Alkohol-Äther umkrystallisiert und bei 78° im Hochvakuum getrocknet. Schmp. 165° (korr.).

3.637 mg Sbst.: 5.257 mg CO<sub>2</sub>, 2.090 mg H<sub>2</sub>O. — 3.780 mg Sbst.: 0.251 ccm N (21°, 759 mm, nach Pregl). — 3.415 mg Sbst.: 2.720 mg AgCl. — 13.94 g Sbst.: 1.82 ccm N (19°, 735 mm, nach van Slyke).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NCl (181.5). Ber. C 39.67, H 6.67, N 7.71, Cl 19.54, Amino-N 7.71.  
Gef. „ 39.42, „ 6.43, „ 7.70, „ 19.70, „ 7.38.

Die klare alkohol. Mutterlauge (s. o.) wurde unter vermindertem Druck verdampft, der sirupöse Rückstand in wenig Alkohol gelöst und mit Äther versetzt. Bei starkem Abkühlen schieden sich Krystalle ab, die nach nochmaliger Krystallisation aus Alkohol-Äther bei 173–175° (korr.) schmolzen. Es handelt sich um das schon zuvor erwähnte zweite stereoisomere Hydrochlorid.

Partielle katalytische Hydrierung des ungesättigten Lactons V zu dem Lacton IX.

Das zweifach ungesättigte Lacton V wurde in Eisessig und in Gegenwart von Palladium katalytisch hydriert. Nach der Aufnahme der Hälfte der für 2 Doppelbindungen berechneten Menge Wasserstoff wurde die Hydrierung unterbrochen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein Öl, welches bald erstarrte. Die 1-mal aus Benzol und 1-mal aus Wasser umkrystallisierte Substanz (IX) bildete dünne, gebogene Nadeln, die bei 113° (korr.) schmolzen. Aus 4.3 g Ausgangssubstanz wurden 1.6 g reines, partiell hydriertes Produkt erhalten.

0.1004 g Sbst.: 0.1945 g CO<sub>2</sub>, 0.0519 g H<sub>2</sub>O. — 4.594 mg Sbst.: 0.243 ccm N (20°, 752 mm, nach Pregl).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N (227.1). Ber. C 52.84, H 5.77, N 6.17.  
Gef. „ 52.84, H 5.79, „ 6.10.

<sup>4)</sup> Nach Wieland, Tausz u. Putnoky, B. 52, 1573 [1919].

Die Substanz entfärbt Permanganat-Lösung in der Kälte sofort, dagegen Brom langsam. Ferner zeigt sie keine der für den Körper V weiter oben angegebenen Farbreaktionen.

Ozon-Spaltung: 1.2 g Sbst. wurden in Eisessig gelöst und 3 Stdn. lang mit Ozon behandelt. Dann wurde kurz auf dem Wasserbade erwärmt, von dem geringen flockigen Niederschlag abfiltriert und das Filtrat im Vakuum verdampft. Es hinterblieb ein Öl, welches in wenig Wasser gelöst und in einem Schälchen dem Verdunsten ausgesetzt wurde. Nach längerer Zeit schieden sich derbe, prismatische Krystalle vom Schmp. 131° (korr.; zersetzlich) ab. Sie wurden luft-trocken analysiert.

5.360 mg Sbst.: 0.285 ccm N (22°, 753 mm).

$C_8H_{11}O_7N$  (233). Ber. N 6.00. Gef. N 6.10.

Die Substanz reagiert sauer gegen Lackmus und zeigt keine Aldehyd-Reaktion. Beim Schmelzen entwickelt sie intensiven Blausäure-Geruch. Beim Kochen mit starker Kalilauge entwickelt sich Ammoniak. Auf Grund dieser Eigenschaften und der Analyse vermuten wir, daß dem Körper  $C_8H_{11}O_7N$  die Struktur eines Acetyl-oxamidsäure-esters der  $\beta, \gamma$ -Dioxy-*n*-buttersäure,  $CH_3.CO.NH.CO.CO.O.CH(CH_2.OH).CH_2.COOH$ , zukommt. Löst man dieses Produkt in verd. Essigsäure und gibt zu dieser Lösung Phenyl-hydrazin, so scheiden sich sofort Krystalle des Phenyl-hydrazids der Acetyl-oxamidsäure XI ab. Aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert: farblose, hexagonale, glänzende Blättchen vom Zers.-Pkt. 184° (korr.).

3.310 mg Sbst.: 0.533 ccm N (19°, 753 mm, nach Pregl).

$C_{10}H_{11}O_5N_3$  (221.1) Ber. N 19.01, Gef. N 18.65.

Überführung des Lactons IX in das Lacton der  $\alpha$ -Keto- $\delta, \epsilon$ -dioxy-*n*-capronsäure (X).

0.5 g des partiell hydrierten Produkts  $C_{10}H_{13}O_5N$  (IX) wurden mit 5 ccm *n*-Salzsäure in einem Reagensglase  $\frac{3}{4}$  Stdn. im Wasserbade erhitzt. Dann wurde gekühlt, die klare Lösung mit 0.5 g wasser-freiem Natriumacetat versetzt und 0.5 ccm Phenyl-hydrazin in der Kälte zugegeben. Es entstand sofort eine ölige Trübung, die beim Stehen im Dunkeln zu nadelförmigen Krystallen, dem Phenyl-hydrazon des  $\alpha$ -Ketosäure-lactons X, erstarrte. Diese wurden aus wäßrigem 50-proz. Alkohol umkrystallisiert: schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 170° (korr.).

5.920 mg Sbst.: 13.431 mg  $CO_2$ , 3.232 mg  $H_2O$ . — 4.855 mg Sbst.: 0.520 ccm N (22°, 741 mm).

$C_{12}H_{14}O_5N_2$  (234.1). Ber. C 61.51, H 6.03, N 11.96.

Gef. „ 61.88, „ 6.11, „ 12.08.

Chlorhydrin XII aus dem Lacton V.

1 g des Körpers V wurde mit 5 ccm konz. Salzsäure im Reagensglase verrieben, bis die Substanz sich zu lösen begann. Dann wurde kurz aufgekocht, wobei die Lösung erstarrte. Es wurde sofort gekühlt, mit 10 ccm Wasser versetzt, abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute an Chlorhydrin XII 0.8 g. Schmp. 197° (korr.). Die wäßrige Lösung der Substanz enthielt ionogenes Chlor. Das Chlorhydrin

ließ sich mit Leichtigkeit katalytisch hydrieren, wobei 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen wurden.

3.460 mg Sbst. (im Hochvakuum getr.): 6.070 mg CO<sub>2</sub>, 1.390 mg H<sub>2</sub>O. — 5.690 mg Sbst.: 0.357 ccm N (22°, 739 mm). — 5.115 mg Sbst.: 3.660 mg AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>NCl (201.5). Ber. C 47.64, H 4.00, N 6.94, Cl 17.60.

Gef. „ 47.85, „ 4.49, „ 7.06, „ 17.74.

Rückverwandlung in das Lacton V: 0.9 g des Chlorhydrins XII wurden in Eisessig mit 2 g Silberacetat versetzt und 4 Stdn. geschüttelt. Dann wurde vom abgeschiedenen Chlorsilber und ungelösten Silberacetat abfiltriert, das im Filtrat befindliche Silber mit Schwefelwasserstoff gefällt und wiederum filtriert. Beim Verdampfen hinterblieben Krystalle, die, aus Benzol umgelöst, bei 149° (korr.) schmolzen und die typischen Farbreaktionen des Körpers V gaben. Ein Gemisch mit einer Probe der Substanz V ergab keine Depression des Schmelzpunkts.

Phenyl-hydrazid- $\alpha$ -phenyl-hydrazon- $\delta, \epsilon$ -phenylosazon (XV) der  $\alpha, \delta$ -Diketo- $\epsilon$ -oxy-*n*-capronsäure (XIV) aus dem ungesättigten Lacton V.

1 g der Verbindung V wurde in 5 ccm einer 50-proz. Essigsäure in der Wärme gelöst und mit 2 ccm Phenyl-hydrazin versetzt. Nach 1½–2-stdg. Erhitzen im kochenden Wasserbade wurde die gelbe Lösung in 100 ccm Wasser gegossen. Es fiel ein dunkel gefärbtes Öl aus, welches von der wäßrigen Schicht getrennt und in kochendem absol. Alkohol gelöst wurde. Beim Erkalten krystallisierten gelbe Nadeln (Verbindung XV) aus. Sie wurden noch 1-mal aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 219° (korr.; unt. Zers.). Ausbeute sehr gering.

3.520 mg Sbst. (bei 78° im Hochvakuum getr.): 9.046 mg CO<sub>2</sub>, 1.715 mg H<sub>2</sub>O. — 2.195 mg Sbst.: 0.430 ccm N (19°, 744 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>8</sub> (518.3). Ber. C 69.46, H 5.84, N 21.62. Gef. C 70.09, H 5.45, N 22.42.

Einem anderen Derivat der Diketo-säure XIV begegneten wir, als wir eine in der Kälte bereitete Lösung der Verbindung V in Phenyl-hydrazin (1 g Substanz in 5 ccm der Base) über Nacht stehen ließen, dann 20 ccm einer 25-proz. Essigsäure zugaben und das Ganze ¾ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzen. Den dabei entstandenen öligen Niederschlag haben wir mit Alkohol aufgeköcht. Die öligen Verunreinigungen gingen in Lösung, und es hinterblieben derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 193° (korr.).

0.0901 g Sbst.: 0.2190 g CO<sub>2</sub>, 0.0493 g H<sub>2</sub>O. — 4.000 mg Sbst.: 0.687 ccm N (21°, 751 mm, nach Pregl).

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> (430.2). Ber. C 66.94, H 6.09, N 19.54.

Gef. „ 66.30, „ 6.12, „ 19.70.

Aus der Analyse ergibt sich, daß es sich hierbei um das Phenyl-hydrazid- $\alpha, \delta$ -bis-phenylhydrazon der Säure XIV, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.NH.CO.C(:N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C(:N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.OH, handeln dürfte.

5.6-Benzyliden-glucosaminsäure-äthylester (XVI) und Acetanhydrid.

8 g Benzyliden-glucosaminsäure-äthylester-Hydrochlorid<sup>5)</sup> wurden mit 38 ccm Essigsäure-anhydrid und 5 g wasser-freiem Natriumacetat erhitzt.

<sup>5)</sup> Journ. biol. Chem. 21, 348 [1915].

Nachdem die heftige Reaktion abgeklungen war, wurde gekühlt und die Lösung in 150 ccm Wasser gegossen. Nach 1 Stde. wurde die wäßrige Schicht vom ausgefallenen Sirup abgegossen. Beim Verdunsten der wäßrigen Schicht schieden sich in reichlicher Menge farblose Nadeln der gesättigten Acetylverbindung XVII ab. Schmp.  $119^{\circ}$  (korr.).

7.354 mg Sbst.: 0.213 ccm N ( $22^{\circ}$ , 745 mm, nach Pregl).

$C_{21}H_{27}O_9N$  (437.2). Ber. N 3.20. Gef. N 3.28.

Der ungelöst gebliebene Sirup wurde 2-mal mit Wasser gespült und dann in heißem absol. Alkohol gelöst. Beim Abkühlen krystallisierten derbe Rhomben, das einfach ungesättigte Lacton XVIII, vom Schmp.  $197^{\circ}$  (korr.) aus, die, 1-mal aus absol. Alkohol umkrystallisiert, bei  $198^{\circ}$  (korr.) schmolzen. Der Körper gibt, mit verd. Schwefelsäure erwärmt, starken Benzaldehyd-Geruch. Mit heißer Salzsäure entsteht eine kirschrote Färbung. Die Lösung der Substanz in Chloroform verbraucht Brom.

4.730 mg Sbst.: (bei  $78^{\circ}$  im Hochvakuum getr.): 10.830 mg  $CO_2$ , 2.270 mg  $H_2O$ . — 7.315 mg Sbst.: 0.306 ccm N ( $20^{\circ}$ , 759 mm).

$C_{15}H_{15}O_4N$  (289). Ber. C 62.27, H 5.23, N 4.84.

Gef. „ 62.45, „ 5.37, „ 4.87.

$[\alpha]_D^{20} = -0.55^{\circ} \times 5.2671/1 \times 1.462 \times 0.0657 = -30.1^{\circ}$  (in Chloroform).

Verwandlung der Benzylidenverbindung XVIII in das Lacton XIX.

1.5 g Benzylidenverbindung XVIII wurden mit 2.5 ccm konz. Salzsäure angerührt, wobei Lösung eintrat. Nach 1 Stde. wurde mit destilliertem Wasser auf das 10-fache verdünnt und 3-mal mit Äther ausgeschüttelt, um den abgespaltenen Benzaldehyd zu entfernen. Die wäßrige Schicht wurde dann bei möglichst niedriger Temperatur ( $35^{\circ}$ ) im Vakuum eingengt. Nachdem ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit eingedampft war, schieden sich plötzlich flache, prismatische Krystalle des zweifach ungesättigten Lactons XIX ab. Es wurde mit Eis gekühlt und abgesaugt. Die Substanz enthielt kein Chlor. Ausbeute 0.3 g, entspr. 33% d. Th. Schmp.  $158.5^{\circ}$  (korr.).

6.230 mg Sbst. (aus Wasser umkrystallisiert und bei  $78^{\circ}$  im Vakuum getr.): 12.087 mg  $CO_2$ , 2.725 mg  $H_2O$ . — 5.895 mg Sbst.: 0.390 ccm N ( $19^{\circ}$ , 763 mm).

$C_9H_9O_4N$  (183.1). Ber. C 52.46, H 4.96, N 7.65.

Gef. „ 52.91, „ 4.90, „ 7.76.

Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig und Aceton, wenig löslich in kaltem Wasser. Ihre Lösung in Aceton ist optisch inaktiv. In verd. Natronlauge löst sich die Substanz mit Leichtigkeit bereits in der Kälte und zwar unter Gelbfärbung. Löst man einen Überschuß der Verbindung in sehr verd. Natronlauge in der Kälte und gibt einen Tropfen Phenol-phthalein zu, so entsteht eine Rotfärbung, die aber beim Erwärmen verschwindet. Diese schwere Spaltbarkeit durch verd. Alkalien ist charakteristisch für die  $\gamma$ -Lactone. Mit Salzsäure gibt die Substanz im Gegensatz zum Körper V kein Chlorhydrin. Mit heißer Salzsäure entsteht sofort eine kirschrote Färbung.

Acetylierung: Eine kleine Probe des eben beschriebenen Lactons XIX wurde in der Wärme mit Acetanhydrid in Gegenwart von wasser-freiem Natriumacetat behandelt, die Lösung in Wasser gegossen und dann wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdampfen der Chloroform-Auszüge-

hinterblieben Krystalle der Verbindung XX. Sie wurden aus Benzol umkrystallisiert und schmolzen dann bei  $115^{\circ}$  (korr.).

4.615 mg Sbst.: 0.241 ccm N ( $23^{\circ}$ , 749 mm, nach Pregl).

$C_{10}H_{11}O_5N$  (225.1). Ber. N 6.22. Gef. N 5.94.

Die Substanz bildet dünne Nadeln. Mit Salzsäure erhitzt, gibt sie eine kirschrote Färbung. Ein Gemisch der Substanz mit dem Körper V schmolz bei  $85^{\circ}$ , gab also starke Depression.

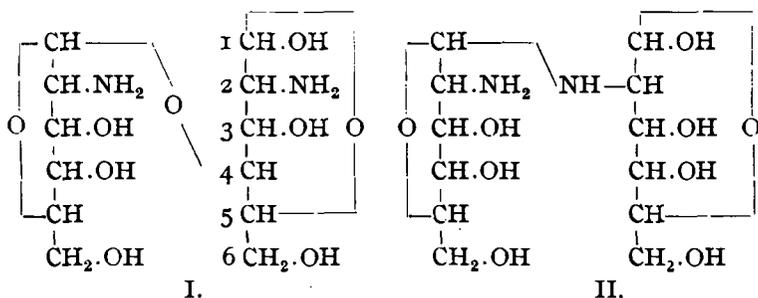
### 395. Max Bergmann, Leonidas Zervas und Efim Silberkweit: Über Chitin und Chitobiose.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden.]

(Eingegangen am 24. August 1931.)

Wir hatten den Wunsch, chemische Unterlagen für die Verknüpfung der Glucosaminreste im Chitin zu gewinnen. Darum suchten wir nach definierten Spaltprodukten des Chitins mit 2 Glucosaminresten. Durch Acetolyse von Chitin aus Hummerschalen erhielten wir das Octacetat eines Disaccharids, das wir Chitobiose nennen. Damit wird zum erstenmal ein krystallisiertes Disaccharid des Glucosamins bekannt.

Wir geben der Chitobiose die Strukturformel I und zwar aus folgenden Gründen: Ihr Octacetat nimmt beim Versuch der Nachacetylierung kein neuntes Acetyl auf. Von verd. Alkali werden 6 Acetylene verseift, während 2 Acetylene im Chitobiose-Molekül erhalten bleiben. Sie sind offenbar an Stickstoff gebunden. Wären die beiden Glucosaminreste der Chitobiose durch C—N—C-Bindung verknüpft, z. B. nach Formel II, so wäre die Möglichkeit zur Aufnahme von 9 Acetylen gegeben. Zwei von den Acetylen würden zwar



an Stickstoff Platz finden, aber das an der Stickstoffbrücke der C—N—C-Bindung sollte empfindlich gegen Alkali sein. Der gegenteilige Ausfall des Experiments spricht gegen die Formulierung der Chitobiose nach Formel II. Schon damit ist C—N—C-Bindung ausgeschlossen. Weitere gewichtige Gründe werden wir noch später anführen.

Octacetyl-chitobiose verbraucht bei Behandlung mit Alkali hypodit in Gegenwart von so viel Alkali, daß die *O*-Acetylene verseift werden können, 1 Mol. Hypodit unter Bildung einer Carbonsäure (Diacetylchitobionsäure, III). Demnach enthält Chitobiose eine freie Aldehydgruppe (Lactolgruppe). Chitobiose ist also ein reduzierendes Disaccharid.