

nicht mehr gebogenen oder gezähnten, dunkelvioletten Nadeln mit dem Schmp. 250° (unkorr., frühere Angabe: 253°<sup>4)</sup>). Ausbeute gering.

2) Aus 1-*p*-Chlorbenzoyl-9-oxanthron mit konz. Schwefelsäure: 15 g amorphes 1-Chlorbenzoyl-anthrachinon wurden in 600 ccm 96-proz. Alkohol mit 35 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in 150 ccm Wasser gekocht, bis es nach etwa 20 Min. ganz in Lösung gegangen war, und diese durch ein Nutsch-Filter in 3 l ausgekochtes und mit CO<sub>2</sub> gesättigtes Wasser von 75° gesaugt. Das in feinen, orange gelben Nadeln ausgeschiedene Oxanthron wurde durch Absaugen der noch heißen Flüssigkeit auf einem Nutsch-Filter gesammelt, auf diesem abgepreßt und feucht mit 135 ccm konz. Schwefelsäure verrieben. Die grüne Lösung scheidet bald die Nadelchen des Sulfates aus und wird durch Zusatz von Eis wie üblich auf das freie Benzofuran verarbeitet. Dieses bildet nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid (das erste Mal unter Zusatz von etwas Kaliumacetat) wiederum dunkelviolette, nicht gekrümmte Nadeln und schmilzt bei 250°. Ausbeute 3,5 g.

4.404 mg Subst. (nach 1)), 4.948 mg Subst. (nach 2)): 12.320, 13.780 mg CO<sub>2</sub>, 1.355, 1.520 mg H<sub>2</sub>O. — 5.340 mg Subst. (nach 2): 2.350 mg AgCl.

C<sub>21</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl (330.5). Ber. C 76.24, H 3.36, Cl 10.73.  
Gef. „ 76.29, 75.95, „ 3.44, 3.44, „ 10.88.

Hrn. Dr. Max Boëtius sei für die Ausführung der Mikro-Elementaranalysen und Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die dem einen von uns (Donat) gewährte Beihilfe wärmstens gedankt.

### 109. L. Zechmeister und G. Tóth: Ein Beitrag zur Desamidierung des Glucosamins<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]  
(Eingegangen am 2. März 1933.)

Die in den letzten Jahren immer klarer zu Tage getretene Analogie zwischen Cellulose- und Chitin-Struktur<sup>2)</sup> regte uns an, von neuem nachzuprüfen, inwiefern eine gegenseitige Umwandlung der letzten Bausteine möglich ist. Daß die Wechselwirkung zwischen Glucosamin und salpetriger Säure nicht zu den einfachen Vorgängen gehört, zeigt schon die polarimetrische Prüfung der Flüssigkeit nach beendigter Reaktion, wobei nach unseren Erfahrungen nur 60—70% des für den Fall einer quantitativen Traubenzucker-Bildung berechneten Drehwertes gemessen werden. In der gleichen Richtung deuten mehrere Literatur-Angaben, von welchen hier nur zwei besprochen werden sollen, die mit den nachstehenden Versuchen zusammenhängen.

E. Fischer und F. Tiemann<sup>3)</sup> desamidierten das Glucosamin-Salz mit Silbernitrit, erwärmten das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade und fanden, daß die Lösung „mit essigsäurem Phenyl-hydrazin nur sehr kleine Mengen von Phenyl-glucosazon liefert, welches vielleicht von etwas

<sup>1)</sup> Vorgelegt d. Ungar. Akademie d. Wiss. in d. Sitzung der III. Kl. am 20. Februar 1932.

<sup>2)</sup> B. 64, 2028 [1931], 65, 161, 1706 [1932]. — M. Bergmann, L. Zervas u. E. Silberkweit, Naturwiss. 19, 20 [1931]; B. 64, 2436 [1931]. <sup>3)</sup> B. 27, 138 [1894].

unverändertem Glucosamin herstammt.“ Unter den angewandten Bedingungen ist also der Vorgang über die erwartete Hexose hinausgegangen und hat die Reaktions-Stufe von „Chitose“ und von anderen Stoffen erreicht. In bezug auf die Osazon-Bildung kommt W. Armbrrecht<sup>4)</sup> 25 Jahre später zu einem völlig anderen Ergebnis: er erhielt bei der Einwirkung von nitrosen Dämpfen auf Glucosamin-Chlorhydrat eine Lösung, welche ein Hexose-osazon lieferte. Das letztere ist aber nach der Ansicht des genannten Autors von *d*-Glucosazon deutlich verschieden und mit dem aus Chitosan<sup>5)</sup> erhältlichen „Chitosazon“ identisch.

Wir führten zahlreiche Desamidierungs-Versuche mit beiden Hilfsmitteln in der Kälte durch, setzten, nach abgelaufener Gasentwicklung, in essigsauerm Medium Phenyl-hydrazin zu, erwärmten aber nicht, sondern warteten. In jedem Falle begann nach wenigen Minuten ein Nebenprodukt sich abzuscheiden, nämlich *d*-Arabinosazon (einige % d. Th.), das dem entsprechenden Oson zu entstammen scheint. Aus dem Filtrat erhält man beim Kochen reichlich *d*-Glucosazon, das sich von Begleitstoffen befreien und identifizieren ließ. Führt man die hierzu erforderlichen Operationen mit reinem Glucosazon (aus Traubenzucker) durch, so ergibt sich, daß bei der Desamidierung in etwa 70-proz. Ausbeute die osazon-liefernde Hexose entstanden ist.

Wir halten das „Chitosazon“-Präparat von W. Armbrrecht (das aus Glucosamin erhalten wurde) im wesentlichen für ein Gemisch von viel Glucosazon und etwas Arabinosazon, und hierauf scheinen in der Tat die von dem Autor veröffentlichten Stickstoff-Zahlen hinzudeuten (gef. N 16.17, ber. für Glucosazon N 15.63, für Arabinosazon N 17.07). Über das aus Chitosan erhältliche Osazon haben wir keine Erfahrungen.

Für das von uns isolierte *d*-Glucosazon kommen vor allem drei Quellen in Betracht (nachdem die Anwesenheit von unverändertem Glucosamin durch die negativen Ergebnisse von Amino-Stickstoff-Bestimmungen<sup>6)</sup> ausgeschlossen worden war), nämlich: ein Anhydro-zucker, ferner Glucose und Mannose. Die erste Möglichkeit ist unwahrscheinlich, denn bringt man das Desamidierungs-Gemisch auf einen 10-proz. Essigsäure-Gehalt und kocht 3 Std., so bleibt das Drehungsvermögen praktisch unverändert; schließlich läßt sich das Glucosazon auch durch längeres Stehen bei Raum-Temperatur abscheiden.

Auch die Anwesenheit von nennenswerten Mannose-Mengen darf als ausgeschlossen gelten, denn dieser Zucker hätte sich mit dem Phenyl-hydrazin schon in der Kälte rasch in sein schwerlösliches Phenyl-hydrazon umgesetzt. Der mögliche Einwand, daß das letztere durch das Reaktionsgemisch in Lösung gehalten werde, ist hinfällig, denn als wir in dem kalten Filtrat des Arabinosazons etwas reine Mannose (5 % des Glucosamins) lösten, schossen die Krystalle des Mannose-Phenyl-hydrazons alsbald hervor, und zwar nahezu

<sup>4)</sup> Biochem. Ztschr. **95**, 108 [1919].

<sup>5)</sup> Zusammenstellung der Literatur: P. Karrer, Einführung in d. Chemie d. polymer. Kohlenhydrate. Leipzig 1925.

<sup>6)</sup> Die durch Desamidierung von 1—2 g Amino-zucker erhaltene Lösung wurde auf einen 15-proz. NaOH-Gehalt gebracht,  $\frac{2}{3}$  der Flüssigkeit überdestilliert, in 0.2-n. Schwefelsäure aufgefangen und titriert. Bei Ansätzen mit nitrosen Dämpfen wurde ein Stickstoff-Verlust bis zu 98 %, bei den Silbernitrit-Versuchen bis zu 87 % ermittelt, wobei in Betracht zu ziehen war, daß unverändertes *d*-Glucosamin unter diesen Bedingungen rund 85 % seines N-Gehaltes in Form von Ammoniak abgibt.

in der gleichen Ausbeute, wie aus einer wässrigen Vergleichs-Lösung. Unter den angewandten Bedingungen ist also als Hauptprodukt der Desamidierung der Traubenzucker zu betrachten. Dem widerspricht die Unvergärbarekeit der Reaktionsflüssigkeit nicht; nach zahlreichen Kontrollversuchen wird nämlich die alkohol. Gärung von reiner Glucose, die in dem verdünnten und auf einen günstigen  $p_{\text{H}}$ -Wert eingestellten Desamidierungs-Misch gelöst wurde, sehr stark gehemmt.

Mit Rücksicht auf die naheliegende Möglichkeit einer Waldenschen Umkehrung möchten wir den obigen präparativen Befund keineswegs als eine Konfigurations-Bestimmung des Amino-zuckers werten. Andererseits sei aber betont, daß unser Ergebnis sehr gut mit den Ansichten von K. Freudenberg<sup>7)</sup> übereinstimmt, wonach (auf Grund von optischen Erwägungen) die Glucose-Konfiguration für das Glucosamin abgeleitet wird. Damit wäre die Analogie von Cellulose und Chitin auf die räumliche Anordnung der letzten Bausteine ausgedehnt<sup>8)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

a) Das aus 5.0 g Glucosamin-Chlorhydrat, 7.0 g Silbernitrit und 35 ccm Wasser bereitete Reaktions-Gemisch wurde 1 Stde. in Eiswasser, dann über Nacht bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Sodann haben wir das mit 3 ccm 2-n. Salzsäure angesäuerte Filtrat  $\frac{1}{4}$  Stde. stark durchlüftet, das Chlorsilber durch Filtration entfernt und die klare Lösung mit etwas Natriumacetat, einigen ccm 30-proz. Essigsäure und 10 ccm Phenyl-hydrazin in der Kälte versetzt. Nach wenigen Minuten begann die Abscheidung eines gelben Osazons, das wir 2 Stdn. später isolierten: 0.09 g. — b) In die Lösung von 5.0 g Glucosamin-Chlorhydrat (70 ccm) wurden während 90 Min. unter Wasser-Kühlung nitrose Dämpfe eingeleitet, wobei die Temperatur nicht höher als auf 30–35° stieg. Durch die Flüssigkeit wurde nach dem Stehen über Nacht 2 Stdn. Luft gesaugt. Nachdem der Geruch der nitrosen Gase verschwunden war, haben wir mit 2-n. Lauge neutralisiert und mit Essigsäure angesäuert. Phenyl-hydrazin schied bereits in der Kälte ein Osazon ab, das mit dem obigen Präparat identisch war. Ausbeute meist zwischen 0.3–0.4 g, in manchen Fällen nur 0.1–0.2 g. — Zur Reinigung des rohen *d*-Arabinosazons wurde 2-mal aus heißem Wasser und 1-mal aus 30-proz. Weingeist umkrystallisiert. Schmp. 162° (korr.); mit einem Vergleichs-Präparat anderer Herkunft: keine Depression.

Die folgenden Zahlen beziehen sich auf verschiedene Darstellungen nach a) bzw. nach b).

0.1700 g Sbst.: 0.3860 g CO<sub>2</sub>, 0.0960 g H<sub>2</sub>O. — 0.1820 g Sbst.: 0.4129 g CO<sub>2</sub>, 0.1036 g H<sub>2</sub>O. — 0.1352 g Sbst.: 21.00 ccm N (22.5°, 753.5, korr. 738 mm). — 0.1293 g Sbst.: 19.95 ccm N (22.5°, 752.5, korr. 737 mm). — 0.1011 g Sbst.: 15.00 ccm N (19°, 757.6, korr. 745 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (328.2). Ber. C 62.16, H 6.14, N 17.07.

Gef. „ 61.92, 61.87, „ 6.32, 6.37, „ 17.42, 17.28, 17.00.

<sup>7)</sup> Sitz.-Ber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1931, 9. Abhandlung. — K. Freudenberg, Stereochemie, Leipzig 1933, S. 710–712. — Vergl. auch die Ausführungen von O. Iutz u. B. Jirgensons, B. 65, 784 [1932]. — F. u. H. Michael, B. 65, 253 [1932].

<sup>8)</sup> vergl. demgegenüber z. B. C. Neuberger, H. Wolff u. W. Neimann, B. 35, 4009 [1902]; P. Karrer, O. Schneider u. A. P. Smirnoff, Helv. chim. Acta 7, 1039 [1924]. — K. Freudenberg, Stereochemie, S. 718, Nachtrag Nr. 4 [1932]. — Die restlose Klärung dieser Widersprüche steht noch aus.

Enddrehung in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol, nach Mutarotation:

$$[\alpha]_D^{20} = -(100 \times 0.34^0) : (1 \times 1.090) = -31.2^0.$$

Ein Präparat anderer Herkunft ergab den entsprechenden Drehwert:  $-32.0^0$ .

Die filtrierte Mutterlauge des *d*-Arabinosazons wurde 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, das alsbald erscheinende *d*-Glucosazon nach 1 Stde. abgesaugt und zur Reinigung 2-mal mit je 150 ccm Wasser ausgekocht. Die letzten Spuren von Verunreinigungen werden durch Waschen mit Äther entfernt, der schließlich farblos ablaufen muß. Ausbeute z. B. 2.0–2.2 g *d*-Glucosazon (aus 5.0 g Glucosamin-Chlorhydrat). Führt man die beschriebenen Operationen mit reinem Traubenzucker bzw. Glucosazon durch, so kommt man zum Resultat, daß etwa  $\frac{2}{3}$  der Hexose beim Desamidierungs-Versuch in Form von *d*-Glucosazon gefaßt werden können. — Aus 96-proz. Alkohol 2-mal umkrystallisiert, schmolz das Präparat bei  $211^0$  (korr.) und zeigte keine Depression mit dem Osazon aus Traubenzucker, von welchem es nicht zu unterscheiden war.

Die analytischen Daten beziehen sich auf verschiedene Darstellungen nach a) bzw. b).

0.1964 g Subst.: 0.4351 g CO<sub>2</sub>, 0.1097 g H<sub>2</sub>O. — 0.1765 g Subst.: 0.3904 g CO<sub>2</sub>, 0.0991 g H<sub>2</sub>O. — 0.1412 g Subst.: 19.80 ccm N ( $21^0$ , 751.5, korr. 737.5 mm). — 0.1411 g Subst.: 19.40 ccm N ( $17^0$ , 749, korr. 738 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (358.2). Ber. C 60.30, H 6.19, N 15.64.

Gef. „ 60.42, 60.32, „ 6.25, 6.28, „ 15.80, 15.71.

Drehwert in 4 ccm Pyridin + 6 ccm absol. Alkohol, nach Mutarotation:

$$[\alpha]_D^{20} = -(100 \times 0.34^0) : (1 \times 1.028) = -33.1^0.$$

Reines *d*-Glucosazon anderer Herkunft zeigte:  $[\alpha]_D^{20} = -35.0^0$ .

## 110. Heinz Ohle und Hans Thiel: Über Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Umwandlungsprodukte, XVIII. Mitteil.: 6-*p*-Toluolsulfo-*d*-galaktose und 3.6-Anhydro-*d*-galaktose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. März 1933.)

Nachdem frühere Untersuchungen in der Glucose-Reihe ergeben hatten, daß gewisse Toluolsulfo-Derivate mit größter Leichtigkeit in Anhydro-zucker überzuführen sind<sup>1)</sup>, wandten wir uns nunmehr dem Studium von entsprechenden Galaktose-Abkömmlingen zu. Als leicht zugängliches Ausgangsmaterial stand die 6-*p*-Toluolsulfo-diaceton-galaktose (I) von Freudenberg<sup>2)</sup> zur Verfügung. Ihre partielle Hydrolyse zur 6-*p*-Toluolsulfo-1.2-monoaceton-galaktose ließ sich bisher nicht realisieren.

Dagegen konnte bei vorsichtig geleiteter Spaltung und Aufarbeitung die 6-*p*-Toluolsulfo-*d*-galaktose in 2 krystallisierten Modifikationen gefaßt werden: Die aus Wasser erhältliche Form vom Schmp. 127–129<sup>0</sup> (unt. Zers.) zeigt in Pyridin eine schwache Rechtsdrehung und ansteigende Mutarotation, gibt bei der Acetylierung in der Kälte vorwiegend ein Tetra-

<sup>1)</sup> vergl. dazu H. Ohle, Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse [München, 1931], S. 93–99.

<sup>2)</sup> K. Freudenberg u. Hixon, B. 56, 2123 [1923]; K. Freudenberg u. Raschig, B. 60, 1634 [1927].