

Über den Benzoësäureester des Glycosamins

von

Dr. G. Pum.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juli 1891.)

Gleichzeitig mit Kueny¹ habe ich mich mit der Untersuchung des Glycosamins beschäftigt und bin in mancher Beziehung, so was die Einwirkung von Phenylhydrazin, sowie salpetriger Säure auf den Benzoësäureester des Glycosamins, zu denselben negativen Resultaten wie jener gelangt. Auch andere Reactionen versägen; so wirken Halogenwasserstoffsäuren auf Glycosamin gar nicht oder unter totaler Zerstörung ein, die Oxydation mit Brom lieferte stets nur amorphe Producte, reducirende Agentien griffen Glycosaminchlorhydrat nicht an, und das gleiche gilt von dessen Benzoësäureester, der aber bei gesteigerter Temperatur stets Benzoësäure abgab.

Was die Zusammensetzung des Benzoësäureesters betrifft, bin ich zu wesentlich anderen Resultaten als Kueny,² und bei Versuchen, die meinigen unabhängig von der Elementaranalyse zu stützen, auf eine nicht schwierig ausführbare Methode gekommen, vermittelt welcher man den Benzoësäuregehalt in Estern mit genügender Genauigkeit in Fällen ermitteln kann, wo die gewöhnlichen Vorschriften mit Sicherheit nicht ausführbar sind.

Da ich die Zusammensetzung des Benzoësäureesters anders gefunden habe wie Kueny, glaube ich die von mir eingehaltenen Bedingungen der Darstellung angeben zu müssen.

¹ Zeitschrift für physiolog. Chemie, XIV 4.

² Bis auf die quantitative Bestimmung der Benzoësäure war die Untersuchung vollendet, als mir die Untersuchung von Kueny bekannt wurde.

Benzoylirung des Glycosamins.

I.

Durch mehrstündiges Erhitzen des Glycosaminchlorhydrates mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid gelang die Benzoylirung nicht, wie auch Kueny angibt; nach dem Zerreiben der Reactionsmasse und Extraction mit Natriumcarbonat hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der aber nur Benzoësäureanhydrid war.

Als jedoch 2 g Glycosaminchlorhydrat mit 6.5 g Benzoylchlorid zwei Stunden in einem Kölbchen mit aufgesetzter Capillare auf dem Ölbade auf 150—160° erhitzt wurden, trat bei 150° die Entwicklung von Salzsäure ein, die ganze Masse färbte sich intensiv braun und hinterliess beim Verreiben mit Natriumcarbonatlösung braune Krystalle, die, aus Alkohol oft umkrystallisirt, den anfänglichen Schmelzpunkt 135° auf 202° erhöhten. Leider hatte ich von dem höchstschmelzenden Product nicht soviel, um eine Elementaranalyse machen zu können, es ist aber wohl nicht zu zweifeln, dass das erhaltene Product identisch mit jenem des gleichen Schmelzpunktes ist, das durch Benzoylirung in alkalischer Lösung entsteht. Die Ausbeute ist sehr gering, und wird dadurch erklärt, warum Kueny auf diese Art negative Resultate erhalten hat. Rasch und in relativ guter Ausbeute erfolgt die Darstellung nach der Methode von Schotten, Baum und Baumann.

Je 15 g Glycosaminchlorhydrat, in 60 Theilen Wasser gelöst, versetzte ich mit 420 cm³ 10⁰/₀ Natronlauge und 60 cm³ Benzoylchlorid. Die Gemenge wurden unter zeitweiliger Abkühlung solange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid fast vollständig verschwunden war und sich das abgeschiedene Benzoylderivat zu einer zusammenhängenden teigigen Masse vereinigt hatte. Dann wurde die alkalische Flüssigkeit abgossen, das abgeschiedene Glycosaminbenzoat zu wiederholten Malen mit Wasser kräftig durchgeschüttelt, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirte. Die durch diese Operation consistenter gewordene Masse zweier Operationen wog 15 g.

Dieselbe wurde nun mit ungefähr 50 g Alkohol auf dem Dampfbade erhitzt. Hiebei färbte sich der Alkohol gelb, während

sich ein krystallinischer weisser Körper absetzte. Nun wurde Alkohol zugesetzt und zum Kochen erhitzt, bis vollständige Lösung erfolgte; hiezu waren 1200 *g* Alkohol erforderlich.

Die gelbliche Lösung kochte ich längere Zeit mit geglühter Thierkohle. Die hiernach filtrirte Flüssigkeit war vollkommen farblos und schied schon beim Filtriren zu Gruppen vereinigte nadelförmige Krystalle ab; nach dem vollständigen Erkalten erstarrte die ganze Lösung zu einem filzigen Brei. Die von der Mutterlauge durch Absaugen getrennte Krystallmasse wurde mit Alkohol gewaschen und nochmals in der 70 fachen Menge kochenden Alkohols gelöst und zum Krystallisiren gebracht. Nach dem Absaugen der Mutterlauge und Auswaschen mit Alkohol trocknete ich die erhaltenen Krystalle über concentrirter Schwefelsäure. Die Menge derselben betrug 8 *g*. Eine ausgeführte Schmelzpunktbestimmung ergab die Schmelztemperatur zu 203°. Der angegebene Schmelzpunkt änderte sich auch nach sechsmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol nicht. Aus den Mutterlängen wurden durch Eindampfen und wiederholtes Umkrystallisiren noch 2 *g* der bei 203° schmelzenden Krystalle erhalten.

Ein kleiner Theil der Krystalle, aus Eisessig umkrystallisirt, zeigte den Schmelzpunkt 200°, welch' letzterer nach nochmaligem Umkrystallisiren auf 203° stieg. Die erhaltenen Krystalle, noch zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, ergaben wieder den Schmelzpunkt zu 203°, welcher sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht mehr änderte. Dafür stieg bei einer anderen Darstellung, wo das rohe Estergemenge direct aus Eisessig umkrystallisirt wurde, der Schmelzpunkt allmählig bis auf 215°, ähnlich wie es Kueny beschreibt. Leider war diese Substanz verbraucht, als ich meine späteren Beobachtungen machte, und dann nicht wieder zu erhalten. Ich hatte aber festgestellt, dass die Zusammensetzung durch die Verschiedenheit des Schmelzpunktes nicht berührt wird.

Die Analysen sind mit Material verschiedener Darstellung ausgeführt, Nr. 3 und 4 mit dem Ester vom Schmelzpunkt 215°.

1. 0·1155 *g* lieferten 0·2975 *g* CO₂ und 0·05 *g* H₂O.
2. 0·2000 *g* lieferten 0·516 *g* CO₂ und 0·0865 *g* H₂O.
3. 0·1286 *g* lieferten 0·329 *g* CO₂ und 0·0514 *g* H₂O.
4. 0·106 *g* lieferten 0·2717 *g* CO₂ und 0·0469 *g* H₂O.
5. 0·2200 *g* lieferten 4 *cm*³ N bei *B* 738 und *t* 16°.

		Berechnet für				
		$C_6H_8(C_7H_5O)_5NO_5$		$C_6H_9(C_7H_5O)_4NO_5$		
C	70·38			68·57		
H	4·72			4·87		
N	2·00			2·34		
Gefunden						
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	70·21	70·36	69·79	69·9	—	
H	4·81	4·81	4·44	4·91	—	
N	—	—	—	—	2·06	

Die gefundenen Zahlen stimmen sowohl im Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt ziemlich genau mit den für das Pentabenzoylglycosamin berechneten Zahlen, während sie von denen des Tetrabenzoates besonders im Kohlenstoffgehalt sehr stark abweichen. Da die von Kueny gemachten Beobachtungen mit Ausnahme seiner Analysenzahlen mit den meinen fast völlig übereinstimmen, so ist es wohl ausgemacht, dass sein Tetraester nichts anderes als der Pentaester ist. Das Pentabenzoylglycosamin bildet schneeweiße, feine Nadeln, die, unlöslich in Wasser, sich in ungefähr 200 Theilen kalten, leichter in kochendem Alkohol, sowie heissem Eisessig lösen. Durch Eindampfen mit concentrirter Salzsäure wird unter Abspaltung von Benzoësäure wieder salzsaures Glycosamin gebildet.

Dieselben Spaltungsproducte erhält man, wenn die aus den alkoholischen Mutterlaugen gewonnenen teigigen Massen mit concentrirter Salzsäure gekocht werden, sowie aus den öligen Verbindungen, die sich abscheiden, wenn die nach der Benzoylirung abgossene Salzlösung nochmals mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt wird.

Obzwar die Elementaranalyse über die Zusammensetzung des Esters kaum Zweifel lässt, schien es mir doch noch wünschenswerth, jene durch directe Benzoylbestimmungen zu bestätigen.

Da bei der Verseifung des Esters mit Alkalien Ammoniak und andere Zerstörungsproducte des Glycosamins entstehen müssen, welche die genaue Bestimmung der Benzoësäure erschweren, ging ich derart vor, dass ich mit der zehnfachen

Menge concentrirter Salzsäure, die mit Benzoësäure gesättigt war, durch zweistündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° zerlegte. Nach ein- bis zweitägigem Stehen wurde der Rohrinhalt vor der Pumpe filtrirt, zunächst mit der benzoësäurehaltigen Salzsäure, dann mit einer wässrigen Benzoësäurelösung vollständig gewaschen. Der Filtrerrückstand enthielt neben Benzoësäure geringe Mengen kohligter Substanz, die sich in Natronlauge aber nur spurenweise löste.

Er wurde in überschüssiger $\frac{1}{10}$ N. Natronlauge gelöst, dann durch Übersättigen mit Säure und Zurücktitriren mit Lauge bestimmt. Lakmus ist als Indicator nicht anwendbar, wohl aber Phenolphthaleïn. Die Normallösungen waren auf reine Benzoësäure gestellt.

Das Verfahren hat mehrere Fehlerquellen, deren erheblichste sein dürften, dass beim Mischen der zwei Waschflüssigkeiten etwas Benzoësäure ausfällt, und neben Benzoësäure auch kleine Mengen humöser Substanzen vom Alkali gelöst werden.

Thatsächlich ist auch in allen Fällen der Benzoylgehalt zu hoch gefunden worden. Der Fehler, etwa 1% +, ist aber viel kleiner als die Differenzen, die sich für \pm Benzoyl in den meisten Fällen berechnen und meist 5% übersteigen.

In der Zusammenstellung der Analysen bedeuten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ NaOH jene durch Über- und Zurücktitriren gefundene Menge, die zur Neutralisation der gewaschenen Benzoësäure nothwendig war.

Glycosaminbenzoat.

0.703 g	verbrauchten	45.8 cm ³	$\frac{1}{10}$ NaOH.
0.415 g	"	30.2 cm ³	" "
0.500 g	"	36.0 cm ³	" "
0.420 g	"	30.2 cm ³	" "

Benzoësäure.

Gefunden	Berechnet für das		
	4.,	5.,	6. Benzoat
88.40%	82.0	87.3	91.1%
88.7			
87.8			
88.7			

Die gefundenen Werthe erhalten dadurch weitere Stütze, dass Benzoesäureester von zweifelloser Zusammensetzung ebenfalls ziemlich gut stimmende, aber auch etwas zu hohe Zahlen lieferten.

		Benzoësäure.		
		Gefunden	Berechnet für	
Glycerintribenzoat.			3,	2 Benzoyl
0·420 g	verbrauchten 31·4 cm ³ .	91·2	90·6	81·3%
		Gefunden	Berechnet für	
			4,	5, 6 Benzoyl
Dextrosepentabenz.			81·9	87·2 91·0%
0·430 g	verbrauchten 31·4 cm ³ .	89·0		

Aus dem Angeführten geht hervor, dass das Glycosamin, das wahrscheinlich Aldehyd oder Anhydrid ist, entgegen den Beobachtungen von Baumann und Kueny vollständig benzoylirt werden kann.