

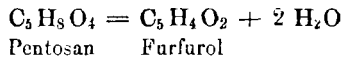
In meinen heutigen Ausführungen konnte ich dies Gebiet nur streifen. Hier ist noch mancher schöne Erfolg zu erwarten und reicher Segen in der Sicherung der schweren Arbeit, der wir die Förderung der im Erdinnern in Form von Kohle aufgesammelten Energie verdanken.

46. A. Mütter: und B. Tollens. Ueber die Producte der Hydrolyse von Seetang (Fucus), Laminaria und Carrageen-Moos¹⁾.

(Eingegangen am 4. Januar 1904.)

Die Veranlassung zu dieser Arbeit war ausser dem Wunsch der näheren Erforschung der Eigenschaften der Fucose, welche von Günther und Tollens²⁾ vor längerer Zeit aus Seetang, sowie von Widtsoe und Tollens aus Traganth hergestellt worden ist, und welche als Hydrolyisationsproduct anderer Seegewächse ebenfalls entstehen konnte, besonders auch das Bestreben, über die Ursachen der Entstehung der Fucosols, welches bekanntlich nach den fast gleichzeitig erschienenen Mittheilungen von Bieler und Tollens⁴⁾, Maquenne⁵⁾, sowie Oliveri und Peratoner⁶⁾ ein Gemenge von Furfurol und Methylfurfurol ist, näheren Aufschluss zu gewinnen.

Das Methylfurfurol entsteht bekanntlich aus dem Fucosan des Seetangs, d. h. der Muttersubstanz der Fucose; aber der Stoff, welcher das Furfurol liefert, war unbekannt, obgleich es als sehr wahrscheinlich betrachtet werden konnte, dass der Seetang neben dem Fucosan, also einem Methyl-Pentosan, auch ein Pentosan enthält, welches beim Destilliren mit Säuren nach der Gleichung



zerfällt.

¹⁾ Aus der Göttinger Dissertation von Dr. A. Mütter 1903, s. a. Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zucker-Ind.

²⁾ Diese Berichte 23, 1753 u. 2585 [1890], Ann. d. Chem. 271, 86.

³⁾ Diese Berichte 33, 132 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte 22, 3062 [1889], Ann. d. Chem. 253, 111.

⁵⁾ Compt. rend. 109, 571, 603. ⁶⁾ Gazz. chim. ital. 19, 663.

I. *Untersuchung des Seetangs (Fucusarten).*1) *Auffindung von Mannit.*

Je 1 kg uns von der Biologischen Station in Helgoland verschafften Seetangs wurden nach dem Zerschneiden und dem Säubern von Steinen mit 2-procentiger Schwefelsäure übergossen.

Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit abgepresst, mit magnesiumfreiem Calciumcarbonat gesättigt, vom Gyps abfiltrirt und im Vacuum eingedampft.

Aus dem Syrup schied 80-procentiger Alkohol grosse Mengen von unorganischen Salzen ab, doch wurden Letztere selbst durch Zusatz von stärkerem Alkohol nur unvollständig entfernt, sodass die wieder erhaltenen Syrupe nichts Krystallinisches abschieden.

Wir setzten deshalb, um die vorhandenen Salze in schwerer in Alkohol lösliche Sulfate zu verwandeln, etwas Schwefelsäure zu der Lösung der Syrupe in 96-proc. Alkohol, filtrirten, entfernten den Ueberschuss der Schwefelsäure mit Bleicarbonat, das Blei mit Schwefelwasserstoff und erhielten aus den so gereinigten Syrupen schliesslich nach längerem Stehen nadelförmige Krystalle, welche sich als Mannit erwiesen.

$C_6H_{14}O_6$. Ber. C 39.53. H 7.76.
Gef. » 39.39, 38.89, » 7.46, 7.79.

Die Polarisation war kaum merklich links. Mit Benzaldehyd und sog. 50-procentiger Schwefelsäure erhielten wir Meunier's Mannit-Tribenzal von 213–214° Schmp. Ein aus Mannit anderer Herkunft dargestelltes Tribenzal zeigte denselben Schmelzpunkt; Meunier dagegen giebt 207° an.

2) *Darstellung von Fucose. Auffindung von (wenig) Arabinose und von d-Galactose.*

Der mit 2-procentiger Schwefelsäure extrahirte Seetang wurde durch 8-stündiges Erhitzen im Wasserbade mit der 6-fachen Menge 5-procentiger Schwefelsäure hydrolysirt. Die Entsäuerung der abgepressten Flüssigkeit mit Calciumcarbonat, das Eindampfen, die mehrfache Behandlung der Syrupe mit Alkohol geschah wie gewöhnlich.

Aus den gereinigten Syrupen wurde das Fucosehydrazon, welches nach mehrmaligem Krystallisiren bei 170–173° schmolz, mit Phenylhydrazin gefällt, und lieferte nach dem Zersetzen mit Benzaldehyd krystallisirte Fucose, von welcher aus 2½ kg Fucus 14 g gewonnen wurden.

Aus den vom Hydrazon abgesogenen Flüssigkeiten entfernten wir den Ueberschuss an Phenylhydrazin durch Fällen mit Formaldehyd, Filtriren und nachfolgendes Ausschütteln mit Aether. Die mit Blut-

kohle behandelte und wieder eingedunstete Flüssigkeit lieferte keine Krystalle. Sie gab mit 2 g des von Neuberg¹⁾ als Fällungsmittel für Arabinose empfohlenen Diphenylhydrazins ein bei 196—198° schmelzendes Hydrason²⁾, und aus diesem wurde nach der Zersetzung mit Formaldehyd etwas Fucose erhalten.

Als wir beim Verarbeiten einer anderen Portion Fucus unsere Aufmerksamkeit auf die beim Umkrystallisiren des Fucose-Phenylhydrazons erhaltenen, leichter in Alkohol löslichen Antheile desselben richteten, gelang es uns, durch Eindunsten der Flüssigkeiten und passendes Krystallisiren ca. 2 g eines bei 155—157° ziemlich constant schmelzenden Phenylhydrazons zu bekommen, welches nach der Zersetzung mit Formaldehyd³⁾ einen Syrup lieferte, der nach nochmaligem Behandeln mit Alkohol nach langem Stehen und dem Impfen mit einer Spur Arabinose Krystalle abschied, welche das Aussehen der Arabinose besaßen.

Der theilweise auskrystallisirte Syrup gab die Farben- und Spectral-Reactionen der Pentosen mit Salzsäure und Phloroglucin sowie Naphtoresorcin⁴⁾.

Eine Polarisation des Restes des Syrups ergab starke Rechtsdrehung, welche bei Annahme von 50 pCt. der polarisirenden Substanz im Syrup $[\alpha]_D = +62.8^\circ$ betrug und sich am besten durch die Gegenwart von viel Arabinose ($[\alpha]_D = +104^\circ$) und weniger Fucose ($[\alpha]_D = -74^\circ$) in dem Syrup erklärt.

Ein anderes Mal versuchten wir, in dem Filtrate vom Fucose-Phenylhydrazon mittelst der Reaction mit Brom und Cadmiumcarbonat Xylose nachzuweisen, jedoch ohne Erfolg. Nach diesen Untersuchungen sind im Fucus Pentosane (und zwar mit grosser Wahrscheinlichkeit Araban) enthalten, und diese liefern das im Fucusol enthaltene Furfurol. Freilich ist nur sehr wenig Arabinose erhalten worden, doch mag dies durch die Schwierigkeit der Abscheidung erklärt werden, und vielleicht sind im Seetange auch andere Pentosen (Lyxose, Ribose etc.) oder auch Glucuronsäure vorhanden, deren Abscheidung bekanntlich sehr schwierig ist.

Im Fucus ist ferner Galactan vorhanden, denn wir erhielten, als wir die vom Fucose-Phenylhydrazon, welches aus 2 $\frac{1}{2}$ kg Fucus

¹⁾ Diese Berichte 33, 2253 [1900].

²⁾ Fucose-Di-Phenyl-Hydrason schmilzt bei 198° (s. folg. Abh.).

³⁾ Ruff und Ollendorf, diese Berichte 32, 3234 [1899].

⁴⁾ Das Naphtoresorcin (welches wie Resorcin, Phloroglucin, Orcin die Hydroxyle in Meta-Stellung zu einander enthält) ist, wie Tollens vor kurzem fand, ein zur Unterscheidung von Zuckerarten brauchbares Farben-Reagens. Näheres wird bald mitgetheilt werden.

gewonnen war, abgesogene Flüssigkeit mit 15 g Methyl-phenylhydrazin und 10 g Essigsäure 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, 8 g eines bei 164—166° schmelzenden unreinen Methyl-phenyl-hydrzons, und aus diesem durch Zerlegung mit Formaldehyd, neben anderen Stoffen und nicht ohne Schwierigkeit, einen in mikroskopischen Nadeln krystallisirten Zucker von $[\alpha]_D = +72.1^{\circ}$, welcher beim Oxydiren mit Salpetersäure fast $\frac{3}{4}$ seines Gewichts an Schleimsäure lieferte, und welcher folglich fast reine *d*-Galactose war.

II. Untersuchung der *Laminaria*.

1. Nachweis von Mannit.

Die von uns verarbeitete *Laminaria digitata* haben wir aus Helgoland erhalten. Sie besass den weisslichen Anflug, welchen Stenhouse¹⁾ beschrieben und untersucht hat, und wir können bestätigen, dass in diesem krystallinischen Anflug Mannit vorhanden ist, denn aus 10 g des abgekratzten Stoffes gelang es uns, Mannit-Nadeln von 166° Schmp. und aus diesen das Mannit-Tribenzal vom richtigen Schmelzpunkt zu gewinnen.

2. Hydrolyse. Auffindung von Fucose.

1½ kg der zerschnittenen *Laminaria* wurden, um Salze etc. zu entfernen, mit 1½-procentiger Schwefelsäure 24 Stunden lang in der Kälte digerirt.

Aus der abgepressten Flüssigkeit erhielten wir nach dem Sättigen mit Calciumcarbonat durch Eindampfen etc. etwa 300 g Salze, aber es war uns nicht möglich, Zuckerarten oder Aehnliches zu gewinnen.

Die mit Schwefelsäure und dann noch einige Male mit Wasser digerirte und abgepresste *Laminaria* wurde darauf mit 375 g concentrirter Schwefelsäure und 7 L Wasser, also mit ca. 5-procentiger Schwefelsäure, 8 Stunden im Wasserbade gekocht.

Die abgepresste, mit Calciumcarbonat entsäuerte, eingedunstete und mit Alkohol von Salzen und Gummistoffen (s. u.) befreite Flüssigkeit schied Nadeln von Mannit aus (Schmp. 166°, Bildung von Tribenzal), und aus der vom Mannit abgesogenen Flüssigkeit fällte Phenylhydrazin ein zuerst bei 151—154° und nach dem Umkrystallisiren bei 171—172° schmelzendes Hydrazon aus, welches nach dem Zersetzen mit Benzaldehyd ohne Schwierigkeit Fucose mit $[\alpha]_D = -75.7^{\circ}$ lieferte.

Aus der vom Fucose-Phenylhydrazon abgesogenen Flüssigkeit fällte Diphenylhydrazin etwas eines bei 197—198° schmel-

¹⁾ Ann. d. Chem. 51, 349.

zenden Hydrazons, also noch etwas Fucose-Diphenylhydrazon, und auch aus dem oben angeführten, durch Alkohol gefällten Gemenge von Salz und Gummistoffen gelang es, durch Fällung mit Phenylhydrazin noch etwas Fucose-Hydrazon zu gewinnen.

Als eine andere Portion *Laminaria* nach der Vorschrift von R. W. Bauer¹⁾ hydrolysiert wurde, erhielten wir Mannit und ein bei 204° schmelzendes Phenylsazon (Glykosazon).

III. Untersuchung von Carrageen-Moos.

Aus dem Carrageen-Moos haben Hädecke, R. Bauer und Tollens²⁾ bei der Hydrolyse eine recht kleine Menge Galactose erhalten, und aus der Leichtigkeit, mit welcher Bente³⁾ aus dieser Alge durch Kochen mit Schwefelsäure Lävulinsäure erhielt, war zu schliessen, dass in dem Carrageen-Moos Lävulose-Gruppen (d. h. wohl Lävulan oder Fructosan) vorhanden sind, welche bei sehr vorsichtiger Hydrolyse Lävulose (Fructose) liefern, beim stärkeren Erhitzen mit Säure aber die Zersetzungsproducte der Fructose, d. h. Lävulinsäure etc., geben müssen.

Ferner spricht für die Existenz von Fructose in den Producten der Hydrolyse die schöne Röthung, welche mit heisser, schwacher Salzsäure hergestellte Auszüge des Mooses beim Erwärmen mit Salzsäure und Resorcin zeigen.

1. Voruntersuchungen.

Einige Voruntersuchungen des Mooses auf Kohlenhydratgruppen gaben folgende Resultate:

a) 2 g des Mooses gaben beim Destilliren mit Salzsäure von 1.06 specifischem Gewicht Flüssigkeiten, welche mit Anilinacetat nur schwache Furfurolröthung, wohl aber mit Salzsäure und Resorcin, sowie mit Salzsäure und Phloroglucin eine rothe Farbenreaction und besondere Spectralreaction⁴⁾ zeigten, — Pentosan ist also im Carrageen-Moos kaum vorhanden.

b) 5-g Carrageen-Moos wurden auf die Weise, welche Gans und Tollens⁵⁾ zu dem Nachweis von Glucose (Dextrose) und Galactose in der Raffinose führte, mit 30 ccm Salpetersäure von 1.15 spec. Gewicht eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, mit trockenem Kaliumcarbonat heiss bis zu stark alkalischer Reaction versetzt und dann mit Eisessig stark angesäuert.

¹⁾ Diese Berichte 22, 618 [1889]. ²⁾ Ann. d. Chem. 238, 302.

³⁾ Diese Berichte 8, 417 [1875]; 9, 1158 [1876].

⁴⁾ Siehe die Dissertation.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 249, 224. Diese Berichte 21, 2148 [1888].

Aus dem gefällten Gemenge von saurem zuckersaurem und schleimsaurem Kalium wurde das Erstere mit warmem Wasser gelöst, und diese abfiltrirte Lösung gab mit Silbernitrat zuckersaures Silber. (Ber. Ag 50.92. Gef. Ag 50.92, 48.86.)

Glucosegruppen (oder Aehliches wie Gulosan etc.) sind also im Carragheen-Moos neben Galactan, Fructosan (wahrscheinlich) und wenig Pentosan vorhanden.

Aus dem in Wasser nicht gelösten Antheile wurde mit Salpetersäure Schleimsäure von 213—215° Schmp. erhalten, und zwar aus 5 g Carragheen-Moos ein Mal 7.09 pCt. und ein anderes Mal 10.54 pCt.

2. Hydrolyse des Carragheen-Mooses.

a) Auffindung von Mannit.

Zur Hydrolyse wandten wir das zerschnittene, von Staub etc. durch Absieben und Aussuchen möglichst gereinigte Moos ohne vorheriges Extrahiren mit schwacher Schwefelsäure an, weil das Aufschwellen und theilweise Lösen der Droge in wässrigen Flüssigkeiten eine solche Vorreinigung nicht zulässt.

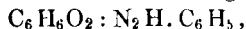
b) Auffindung von Hydroxyl-methyl-furfurol.

1 kg Carragheen-Moos, 80 g Schwefelsäure, 4 L Wasser lieferten nach 5-stündigem Kochen im Wasserbade und dem üblichen Verarbeiten der Flüssigkeit einen Syrup, aus welchem mit 30 g Phenylhydrazin ein nach dem Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol bei 140—141° schmelzendes Hydrazon erhalten wurde.

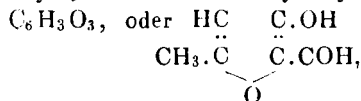
Die Zusammensetzung desselben war $C_{12}H_{12}N_2O_2$.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 66.67, H 5.56, N 12.96.
Gef. » 65.76, 66.20, 66.57, » 5.58, 5.65, 5.49, » 12.91.

Dies stimmt zu der Formel des Hydroxyl-methyl-furfurols, jenes Zwischenproductes, $C_6H_6O_3$, zwischen Fructose und Lävulinsäure, welches Lintner, Düll¹⁾ und Kiermayer²⁾ aus Inulin, d. h. der Muttersubstanz der Fructose, durch Einwirkung von Oxalsäure dargestellt haben, und es besitzt das Product folglich die Formel:



d. h. es ist das Phenylhydrazon des Methyl-hydroxyl-furfurols,



welches die obigen Autoren Oxy-methyl-furfurol nennen.

¹⁾ Chemiker-Ztg. 19, 166, 216. Diese Berichte 28, Ref. 243 [1895].

²⁾ Chemiker-Ztg. 19, 1003. Diese Berichte 28, Ref. 786 [1895].

Wir haben versucht, aus diesem Hydrazon das »Oxy-methyl-furfurol« zu gewinnen, doch ohne Erfolg, denn es gelang uns nicht, nach dem Zerlegen des Hydrazons durch Erhitzen mit Benzaldehyd oder Formaldehyd, aus den Zersetzungsflüssigkeiten reine derartige Stoffe zu gewinnen.

Beim oftmaligen Verreiben von aus Carrageen-Moos neu hergestellten Syrupen mit Essigester im Mörser, Abgiessen und Verdunstenlassen der abgegossenen Essigester-Auszüge erhielten wir jedoch eine kleine Menge einer gelblichen Flüssigkeit, welche nach dem Lösen in Wasser die folgenden Reactionen des Methyl-hydroxyl-furfurols gab:

a) mit Anilinacetat: ziegelrothe Reaction (Düll giebt »rothe« Reaction an);

b) mit Jod und Natron: Jodoformgeruch und Trübung (die Kryställchen sind nicht Sechsecke oder Blumengebilde, sondern Nadelchen);

c) mit dem gleichen Volumen Salzsäure und etwas Phloroglucin: zinnberrothe Flüssigkeit und rothe Fällung;

d) mit Salzsäure und Resorcin: schön rothe Färbung;

e) mit essigsauerm Phenylhydrazin: ölige, bald krystallinisch werdende Fällung; nach dem Umkrystallisiren war der Schmelzpunkt 138—139°.

Da wir somit Hydroxyl-methyl-furfurol erhalten haben, da diese Substanz aus Fructose entsteht, und da auch noch manches Andere, wie oben erwähnt, für die Gegenwart von Fructose-Gruppen in dem Carrageen-Moos spricht, so glauben wir, dass die Gegenwart dieser Gruppen in dem Moose so weit bewiesen ist, wie es ohne Abscheidung der Fructose in Substanz möglich ist¹⁾.

b) Schwache Hydrolyse.

Um eine Zersetzung der bei der Hydrolyse gebildeten Fructose möglichst zu vermeiden, erhitzen wir bei einem anderen Versuch nur kürzere Zeit mit schwacher Säure.

670 g Carrageen-Moos, 82 g concentrirte Schwefelsäure, 4200 ccm Wasser geben bei 1½-stündigem Kochen im Wasserbade, nach dem Abpressen, Entsäuern, Eindampfen, Lösen der Syrupe in Alkohol etc. beim Zusetzen von Phenylhydrazin das nach dem Umkrystallisiren bei 139—140° schmelzende Hydrazon des Hydroxyl-methyl-

¹⁾ Man könnte auch an Sorbose denken, welche die Farbenreactionen der Fructose giebt, und aus welcher ebenfalls Hydroxyl-Methyl-Furfurol dargestellt ist, doch ist Sorbose bis jetzt nicht ohne biologische Oxydation aus Vegetabilien abgeschieden.

furfurols, und aus den von diesem abgesogenen Flüssigkeiten fiel beim Kochen ein zuerst öartiges, dann mit Alkohol beim Zerrühren erstarrendes Product aus, welches nach 2-maligem Umkrystallisiren bei 239—240° schmolz und 14.89 pCt. Stickstoff enthielt.

c) Auffindung von *d*-Galactose.

Die von Hädicke und Tollens schon in kleiner Menge aus Carragheen-Moos erhaltene Galactose haben auch wir abgeschieden.

In den vom Hydroxyl-methyl-furfurol-hydrazon abgesogenen Flüssigkeiten bringen sowohl Benzyl-phenyl-hydrazin als auch Methyl-phenyl-hydrazin neue Fällungen hervor.

Das Benzyl-phenyl-hydrazon schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 189—190° wie das betreffende Derivat der *d*-Galactose; es enthielt 9.45 pCt. Stickstoff (ber. 9.89 pCt.) und besass keine bemerkbare Drehung.

Das Methyl-phenyl-hydrazon schmolz nach mehrfachen Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Alkohol, Pyridin und Wasser bei 189—190°¹⁾. Es wurde mit Formaldehyd, Alkohol und etwas Pyridin zersetzt, was ziemlich schwierig vor sich ging. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Oel gab nach dem Reinigen mit Aether und Blutkohle einen Syrup und hieraus Krystalle, welche sich als *d*-Galactose erwiesen, denn sie zeigten $[\alpha]_D = +78.9^\circ$, und sie gaben beim Oxydiren mit Salpetersäure nach der Vorschrift von Kent und Tollens²⁾ 77.7 pCt. ihres Gewichts an bei 213—214° schmelzender Schleimsäure.

Im Carragheen-Moos ist also Galactan vorhanden und neben diesen »Galactose-Gruppen« sind »Fructose-Gruppen« und »Glucose-Gruppen« mit so grosser Wahrscheinlichkeit, wie es durch die beschriebenen Reactionen möglich ist, nachgewiesen.

¹⁾ Da das Methyl-phenyl-hydrazon der Galactose nach Lobry de Bruyn und van Ekenstein bei 180° schmilzt (Rec. d. trav. d. P. B. 15, 225), stellte Hr. Dr. Müther dasselbe mit reiner *d*-Galactose her und fand denselben Schmelzpunkt wie oben, nämlich 190°. Aehnliches fand Votoček (s. das soeben erschienene Heft dieser Berichte 36, 4373 [1903]), d. h. 187—188°.

²⁾ Ann. d. Chem. 227, 227. — Diese Berichte 17, 668 [1884].