

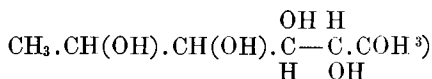
331. Willy Mayer und B. Tollens: Untersuchungen über die Fucose¹⁾.

(Eingegangen am 11. Mai 1907.)

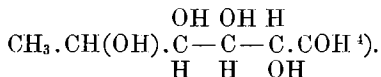
I. Einleitung.

Die beiden Methylpentosen, Fucose und Rhodeose, sind bekanntlich die optisch entgegengesetzten Modifikationen oder Antiloga des Zuckers $C_6H_{12}O_5$ ²⁾.

Über die nähere Konfiguration dieser Zucker war wenig bekannt, obgleich Votoček die Meinung geäußert hat, daß die Rhodeose die folgenden Formeln besitze:



oder



Nähere Untersuchungen über diese Zuckerarten waren deshalb erforderlich, und ich habe schon vor 2 Jahren⁵⁾ angegeben, daß Hr. W. Mayer und ich mit der Untersuchung der mittels Blausäureaddition herzustellenden Fucohexonsäure beschäftigt waren.

Ferner war von Wert, eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Fucose zu besitzen, da dieser Zucker (wie auch die Rhodeose) in manchen Produkten der Natur sich findet.

Die letztere Untersuchung ist abgeschlossen (s. folgende Abhandlung), die erstgenannte ist soweit geführt worden, wie die immerhin mühsame Beschaffung des Materials es gestattete. Die Resultate lassen jedoch schon genaue Schlüsse über die Konfiguration der Fucose ziehen.

Die zu diesen Versuchen nötige Fucose haben wir uns aus *Fucus* nach dem Verfahren, welches Günther, Lasniewski,

¹⁾ Auszug aus der Göttinger Dissertation von Dr. Willi Mayer, 1907, s. a. teilweise Ztschr. des Ver. der Deutsch. Zuckerindustrie und Journal für Landwirtschaft.

²⁾ Votoček hat dies zuerst ausgesprochen, und ich habe mich, nachdem das letzte Bedenken beseitigt worden ist, dieser Ansicht völlig angeschlossen (s. diese Berichte **38**, 3022 [1905]).

³⁾ Bericht der Versuchsstation für Zuckerindustrie in Prag für 1905, S. VIII.

⁴⁾ S. den soeben erschienenen Bericht für 1906, S. IX. In der Formel für Rhodeose findet sich ein kleiner Druckfehler, nämlich $CH_2 \cdot OH$ statt COH .

⁵⁾ Diese Berichte **38**, 3022 Anm. [1905].

Widtsoe, Müther¹⁾ hier mehrfach erprobt haben, hergestellt, und es hat Mayer nach und nach 19 kg Seetang verarbeitet und hieraus gegen 70 g Fucose gewonnen.

Das aus den mit Alkohol möglichst von Gummi usw. befreiten Hydrolysationsirupen gefällte Fucosephenylhydrazon wurde umkrystallisiert, bis der Schmp. 172° war, und in Portionen von 50 g mittels Benzaldehyd zersetzt.

In den Mutterlaugen und Nebenflüssigkeiten gelang es wieder, Arabinose zu finden und ferner auch die Gegenwart von Glucose nachzuweisen.

II. Oxydation der Fucose mit Salpetersäure.

Dieser Versuch war von Interesse, weil er möglicherweise Aufschluß über die Konfiguration der Fucose liefern konnte.

1 g Fucose wurde mit 5 g Salpetersäure von 1.15 spez. Gewicht im Reagenrohr im Wasserbade erhitzt. Bald trat eine stürmische Reaktion mit Entwicklung brauner Dämpfe ein; hierbei blieb die Flüssigkeit klar, und auch später schied sich keine Schleimsäure aus. Die Flüssigkeit reduzierte Fehlingsche Lösung noch schwach und besaß ziemlich starke Rechtsdrehung.

Versuche, das Calciumsalz oder die freie Säure krystallisiert zu erhalten, schlugen fehl; wir führten darauf die mit Oxalsäure aus der Lösung des Calciumsalzes wieder abgeschiedene Säure mit Strontiumhydroxyd in das Strontiumsalz über. Da auch dies nicht krystallisierte, fällten wir die Lösung mit Alkohol aus und trockneten das Salz an der Luft. Es wog 0.2548 g, verlor bei 120—130° 16.41 % Wasser und enthielt 26.12 % Sr.

Diese Zahlen deuten auf ein Salz $C_5H_6O_7Sr + 3H_2O$, welches 16.91 % Wasser und 27.40 % Sr verlangt und folglich einer Trioxyglutarsäure angehört.

Eine von Tollens mit großer Vorsicht unternommene Oxydation von 2 g Fucose mit 10 g Salpetersäure von 1.15 spez. Gewicht gab ebenfalls einen rechtsdrehenden Sirup und nach der Behandlung desselben mit Kalk und Zersetzung des Calciumsalzes mit Oxalsäure eine rechtsdrehende Säure, welche, da sie nicht zu krystallisieren schien, mit Kaliumcarbonat neutralisiert und verdampft wurde.

Das Kaliumsalz, welches langsam krystallisierte, hat bis jetzt nicht rein isoliert werden können. Es dreht links, und zwar bedeutend weniger als die Rechtsdrehung der Säure betrug.

Die rechtsdrehende Säure, welche ein linksdrehendes Kaliumsalz liefert, ist folglich verschieden von der inaktiven Tri-

¹⁾ Diese Berichte **37**, 298 [1904].

oxy-glutarsäure aus Xylose und von der linksdrehenden Trioxy-glutarsäure aus *l*-Arabinose und aus Rhamnose, deren Kaliumsalz rechts dreht.

Die Säure aus Fucose wird dagegen identisch sein mit der rechtsdrehenden Trioxy-glutarsäure von v. Lippmann und von Ruff, welche durch Oxydation von *d*-Arabinose erhalten wird und wie die aus Fucose erhaltene Säure ein linksdrehendes Kaliumsalz liefert.

Völlige Gewißheit werden neue Oxydationen etwas größerer Mengen Fucose geben.

III. Darstellung und Untersuchung der Fucohexonsäure.

Zur Gewinnung der 7 Atome Kohlenstoff enthaltenden Fucohexonsäure benutzten wir die Blausäureaddition.

Je 15 g reine Fucose, 50 g Blausäure von 9.65 % HCN und etwas Ammoniak hatten sich nach 4 Tagen braun gefärbt, und die Reduktionskraft war fast verschwunden.

Nach dem Verjagen des Blausäureüberschusses in einer Schale im Wasserbade, dem Erhitzen mit 22 g Barytkristallen, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war, dem Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und dem Entfärben der Flüssigkeit mit Blutkohle wurde durch Eindampfen das Bariumsalz der Fucohexonsäure in hübschen, silberweißen Blättchen gewonnen. Die Mutterlauge lieferte keine guten Krystalle mehr.

Das Bariumsalz wurde zweimal umkrystallisiert (Analyse s. u.) und zum größten Teil auf freie Säure verarbeitet, indem das Barium mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat zum Sirup eingedampft wurde.

Dieser Sirup gab nur schwer und langsam mikroskopische Nadelbüschel, welche den Sirup rahmartig erstarren ließen. Die nach dem Absaugen erhaltene feste Masse ließ sich aus viel Alkohol gut umkrystallisieren und gab dann weiße, unter dem Mikroskop gut krystallisierte, rechtwinklige Tafeln.

Nach zweitägigem Stehen im Vakuumexsiccator schmolz die Substanz bei 160°, nachdem bei 152° Sintern eingetreten war. Sie wird von Wasser schwer benetzt und löst sich nur langsam auf.

Eine Analyse gab die Zahlen des Fucohexonsäure-Lactons:

$C_7H_{12}O_6$. Ber. C 43.72, H 6.31.

Gef. » 43.48, » 6.34.

0.624 g drehen, in Wasser zu 40 ccm gelöst, im 200-mm-Rohr des Halbschatten-Quarzkeil-Apparats nach 29 Minuten 0.2 Skalenteile, nach 1 Tage 1.4, nach 7 Tagen 3 und nach 8 Tagen 3 Skalenteile nach rechts, woraus

$$[\alpha]_D = + \frac{3.0^\circ \cdot 0.346 \cdot 40}{0.624 \cdot 2} = + 33.3^\circ.$$

Bariumsalz (s. o.)

Es ist wasserhaltig, das Wasser verdunstet jedoch leicht beim Stehen an der Luft. Nach 2-tägigem Stehen verlor es bei 45–50° 32.55 % und nach 5-tägigem Stehen 10.99 % Wasser. Das bei 100° getrocknete Salz gab folgende Zahlen:

$(C_7H_{13}O_7)_2Ba$. Ber. Ba 24.72, C 30.30, H 4.69.
Gef. » 24.89, 24.82, » 30.29, » 4.69.

Calciumsalz.

Das Fucohexonsäure-Lacton wurde mit Wasser, Calciumhydroxyd und später Kohlensäure behandelt. Die eingedunstete Flüssigkeit krystallisierte nicht und gab mit Alkohol einen amorphen Niederschlag. Dieser in Wasser wieder gelöste Niederschlag gab keine Krystalle, als aber das Lösen und Fällen noch 4 Mal wiederholt war, bildeten sich in dem schließlich erhaltenen Sirup allmählich kleine, mikroskopische, tafelförmige Krystalle. Als diese auf Ton abgetrocknet waren, gaben sie bei neuem Lösen und Stehen im Exsiccator leicht gute Krystalle.

0.1930 g Subst. gaben bei 130° nur 0.0002 g Verlust und ließen 0.0232 g CaO.

$(C_7H_{13}O_7)_2Ca$. Ber. Ca 8.76. Gef. Ca 8.59.

Cadmiumsalz.

Aus den Mutterlaugen des fucohexonsauren Bariums wurde das Barium mit Schwefelsäure entfernt, worauf das Filtrat mit Cadmiumcarbonat gesättigt und verdunstet wurde. Sehr langsam und erst nach mehrmaligem Versetzen mit Wasser krystallisierte der Syrup; die Nadelbüschel wurden auf Ton gebracht.

Nach 2 Tagen gaben 0.1416 g Subst. bei 130° 0.0086 g Wasser und beim Abdampfen mit rauchender Salpetersäure und Glühen 0.0320 g CdO.

$(C_7H_{13}O_7)_2Cd + 2H_2O$. Ber. H₂O 6.36, Cd 19.84.
Gef. » 6.07, » 19.78.

Phenylhydrazid.

3 g des rohen, sirupösen Lactons wurden mit 3 g Wasser und 3 g Phenylhydrazin gemischt. Zuerst entstand eine klare Lösung, nach einigen Minuten aber schied sich unter Erwärmung eine Substanz (wahrscheinlich Phenylhydrazinsalz) milchig aus. Jetzt wurde 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, darauf mit 10 Tropfen konzentrierter Essigsäure noch 3 Stunden erhitzt. Die braungelb gewordene Masse wurde darauf mit Alkohol und Äther behandelt, wobei 1.3 g eines weißen, anscheinend amorphen Produktes hinterblieben. Dies löste sich sehr schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, am besten noch in Pyridin, aus welchem es jedoch nicht gut krystallisierte.

Als sie mit 240 g Alkohol von 95° Tr. längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt worden war, krystallisierten aus der Lösung 0.363 g schöne, seiden-glänzende Blättchen, welche unter dem Mikroskop als anscheinend rhombische Tafeln erschienen, bei 214° anfangen zu sintern und bei 218° schmolzen.

0.1730 g Sbst.: 14.5 ccm N (23°, 749 mm). — 0.1362 g Sbst.: 0.2596 g CO₂, 0.0816 g H₂O.

C₁₃H₂₀N₂O₆. Ber. C 52.00, H 6.67, N 9.33.
Gef. » 51.98, » 6.72, » 9.30.

Folglich ist das Phenylhydrazon der Fucohexonsäure entstanden. Ein heiße gesättigte Lösung der Substanz in Pyridin ließ keine Drehung erkennen.

IV. Oxydation der Fucohexonsäure.

Bekanntlich liefert die der Fucohexonsäure isomere Rhamnohexonsäure beim Oxydieren mit Salpetersäure von 1.2 spez. Gewicht nach E. Fischer und Morrell¹⁾ Schleimsäure.

Die Genannten erhielten aus 5 g Rhamnohexonsäure 1.9 g Schleimsäure, und wir erhielten, als wir 5 g Rhamnohexonsäure auf dieselbe Weise oxydierten, auch dasselbe Resultat; als wir jedoch Salpetersäure von 1.15 spez. Gewicht anwandten, erhielten wir noch etwas mehr, nämlich 2.3 g Schleimsäure.

Als wir darauf 0.5 g reines, krystallisiertes Fucohexonsäure-Lacton mit 3 g Salpetersäure von 1.15 g spez. Gewicht erhitzen, blieb nach dem Beendigen der Reaktion die Flüssigkeit klar, und folglich war keine Schleimsäure entstanden.

Die dann verdunstete Flüssigkeit erstarrte krystallinisch und enthielt Oxalsäure, sowie eine andere Säure, deren Calciumsalz in Essigsäure löslich ist.

Weitere Versuche waren wegen der geringen Menge nicht auszuführen.

V. Konfiguration der Fucose.

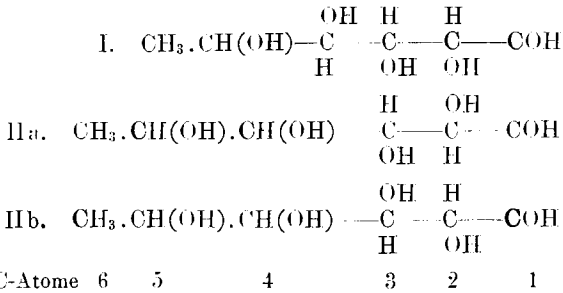
Aus der Tatsache der Nichtbildung von Schleimsäure läßt sich der wichtige Schluß ziehen, daß die Fucohexonsäure eine von der Rhamnohexonsäure verschiedene Konfiguration besitzt, und ebenso läßt sich schließen, daß die Fucose eine andere Konfiguration als die Rhamnose hat.

In der Rhamnose müssen nach E. Fischer die beiden der Aldehydgruppe benachbarten Kohlenstoffatome ihre Hydroxyle nach der gleichen Seite gewandt haben, denn nur auf diese Weise läßt sich die Entstehung der Schleimsäure aus der Rhamnohexonsäure deuten.

Da nun aus der Fucohexonsäure keine Schleimsäure entsteht, müssen die beiden der Aldehydgruppe benachbarten Kohlenstoffatome der Fucose ihre Hydroxyle an entgegengesetzten Seiten be-

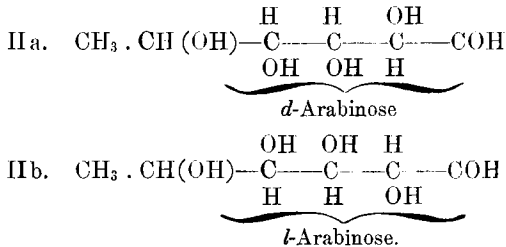
¹⁾ Diese Berichte **27**, 382 [1894].

sitzen ¹⁾, also muß man der Fucose die Konfiguration IIa oder IIb zuschreiben (s. u.). wenn der Rhamnose die Konfiguration I zukommt.



Ob IIa oder IIb vorzuziehen ist, kann man aus der folgenden Betrachtung ersehen.

Wenn an den mit 4 bezeichneten Kohlenstoffatomen die Hydroxyle nach der gleichen Seite gewandt sind, wie an C³, sind in der Fucose die Konfigurationen der beiden Arabinosen vorhanden, und zwar folgendermaßen:



Hier ist für die Fucose die Formel IIa wahrscheinlicher als IIb, weil, wie es oben angegeben ist, aus der Fucose beim Oxydieren mit Salpetersäure eine rechtsdrehende Säure entstanden ist, denn eine rechtsdrehende Säure, welche aller Voraussetzung nach eine Trioxy-glutarsäure ist, kann nur aus IIa entstehen, da IIb eine Trioxy-glutarsäure liefern müßte, welche mit der aus *l*-Arabinose entstehenden linksdrehenden Säure identisch wäre.

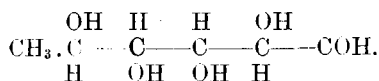
Voraussichtlich ist also die aus Fucose entstehende Trioxy-glutarsäure identisch mit der aus *d*-Arabinose von Ruff ²⁾ gewonnenen von $[\alpha]_D = +22.9^\circ$.

¹⁾ Zu demselben Schluß ist auf andere Weise E. Votoček für das Antilogon der Fucose, die Rhodeose, gekommen. Bericht der Versuchsstation für Zuckerindustrie in Prag für 1905, S. VIII.

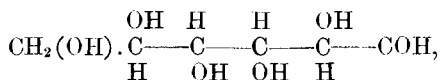
²⁾ Diese Berichte **32**, 558 [1899].

Wenn man nun die Formel IIa als richtig annimmt, so fragt man sich, wie wohl die Lagerung von Hydroxyl an C⁵ ist, und hier ist man geneigt, nicht dieselbe Richtung wie an C⁴, sondern die entgegengesetzte anzunehmen, weil sonst an drei nebeneinander liegenden Kohlenstoffatomen die gleiche Richtung der Hydroxyle sich finden würde, was wenigstens ungewöhnlich sein würde.

Es resultiert folglich für die Konfiguration der Fucose die Formel:

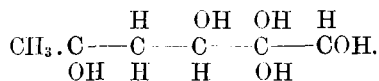


Diese ist ganz analog der Formel der *l*-Galaktose:



und in der Tat ist in den Drehungen der Fucose (-75.5°) und der *l*-Galaktose (-81°) eine große und auffallende Ähnlichkeit vorhanden, die auf eine ähnliche Struktur hinweist.

Natürlich sind dieselben Schlüsse auch für die der Fucose (-75.5°) antilige Rhodeose ($+75.5^\circ$) Votočeks anwendbar; die Rhodeose wird folglich zur *d*-Galaktose ($+81^\circ$) gehören und die folgende Konfiguration besitzen:



In der Tat hat Votoček¹⁾ durch Oxydation der (aus Rhodeose dargestellten) Rhodeonsäure mit Salpetersäure die linksdrehende Trioxy-glutarsäure, welche identisch mit der aus *l*-Arabinose entstehenden ist, erhalten.

¹⁾ S. den ganz vor kurzem erschienenen Bericht der Versuchsstation für Zuckerindustrie in Prag für 1906, VIII.