

294. B. Tollens und F. Rorive: Über die Fucose¹⁾.

(Eingegangen am 11. Mai 1909.)

I. Vermischte Beobachtungen.

Aus 6 kg getrocknetem Fucus (Seetang) von Helgoland wurden von Hrn. Rorive ca. 50 g Fucose gewonnen.

Die Fucose hat kein krystallisiertes Hydrat geliefert, denn 2 g Fucose, welche mit 1 Mol.-Gew. Wasser geschmolzen in einem verkorkten Probierringe ein Jahr lang in Sommerwärme und starkem Frost bewahrt waren, gaben eine teilweise krystallisierte Masse, welche nach dem Abtrocknen auf Ton kein bei 100° austreibbares Wasser enthielt.

Die Fucose besitzt Mehrdrehung²⁾, und zwar Birotaion; 1.7638 g Fucose zeigten, in Wasser zu 20 ccm gelöst, im 200-mm-Rohr des Quarzkeil-Halbschattenapparates von Schmidt und Haensch 10 Minuten nach der Lösung eine starke Linksdrehung, $[\alpha]_D = -124.1^\circ$, und diese verminderte sich im Laufe von 1 $\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf -75.6° , wie es sich aus den Einzelzahlen und einer gezeichneten Kurve³⁾ ergibt.

Wird die Kurve, ähnlich wie es von Parcus und Tollens⁴⁾ für die Kurven der Drehungen von anderen Zuckerarten geschehen ist, bis zur Zeit Null verlängert, so ergibt sich eine Anfangsdrehung von gegen -150° .

Mittels der Addition von Blausäure und der Zersetzung des Additionsproduktes durch Baryt wurde die von W. Mayer und Tollens⁵⁾ untersuchte Fucohexonsäure dargestellt und die am Anfange sehr schwache Polarisation des Lactons nachher konstant als $[\alpha]_D = +37.6^\circ$, also noch etwas stärker als früher ($+33.3^\circ$) gefunden. Ein β -Fucosäure-Lacton konnte nicht mit Sicherheit erhalten werden.

II. Über die aus Fucose entstehende Trioxy-glutarsäure.

Konfiguration der Fucose.

In der Arbeit von W. Mayer und Tollens⁶⁾ ist aus der Eigenschaft der mit Salpetersäure aus Fucose entstehenden Trioxy-glutar-

¹⁾ Auszug aus einer in der Zeitschrift des Vereines der Deutschen Zuckerindustrie erscheinenden ausführlichen Abhandlung.

²⁾ s. Günther und Tollens, Ann. d. Chem. **271**, 90 [1892].

³⁾ s. die Einzelzahlen in der ausführlichen Abhandlung.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **257**, 160 [1890].

⁵⁾ Diese Berichte **40**, 2436 [1907].

⁶⁾ l. c. 2438.

säure, das polarisierte Licht nach rechts zu drehen, und aus der Linksdrehung des Kaliumsalzes dieser Säure auf Identität der Säure aus Fucose mit derjenigen aus *d*-Arabinose und auf optische Antilogie mit den entgegengesetzt drehenden Trioxylglutarsäuren aus *l*-Arabinose und aus Rhamnose geschlossen worden.

Es war jedoch, wie angegeben, nicht gelungen, aus Fucose die Säure krystallisiert und das Kaliumsalz derselben ganz rein zu erhalten, so daß wir keinen quantitativen Vergleich der Drehungserscheinungen anstellen konnten.

Wir haben dies jetzt ausgeführt, und es ist, nachdem Tollens mit der leichter als Fucose in größeren Mengen zu erlangenden Rhamnose¹⁾ zahlreiche Oxydationsversuche ausgeführt hat, gelungen, die Darstellungsmethode einigermaßen sicher zu gestalten, so daß man das in reinem Zustande leicht und gut krystallisierende Kaliumsalz und aus diesem die Säure selbst regelmäßig erhält.

Die ganz genaue Vorschrift wird in der ausführlichen Abhandlung mitgeteilt; hier mögen folgende Angaben genügen.

2 g Fucose (resp. 2 g Rhamnose oder auch mehr) werden mit dem 7½-fachen Gewicht an Salpetersäure von 1.15 spez. Gew. in einem Becherglase im Wasserbade von 85—90° unter häufigem Umrühren erhitzt, bis die Entwicklung roter Dämpfe nachläßt und der bleibende, zuerst helle Sirup ziemlich plötzlich stark gelb zu werden beginnt

Man gießt Wasser hinzu, nimmt das Glas aus dem Bade und rührt in die kalt gewordene Flüssigkeit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion, saugt das entstandene Calciumsalz sofort auf einer Nutsche ab, wäscht es aus, rührt es in Wasser ein und zersetzt es mit Oxalsäure zuerst in der Kälte und, sobald saure Reaktion eingetreten ist, kochend, so daß in einem mit einer capillaren Röhre herausgenommenen Tropfen der überstehenden klaren Flüssigkeit weder Calcium, noch Oxalsäure vorhanden sind.

Man filtriert, sättigt die Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat, entfärbt mit Blutkohle, dampft ein und impft mit Spuren des betreffenden Kaliumsalzes.

Die bei gut gelungenen Operationen bald abgeschiedenen Krystalle werden auf Ton abgetrocknet und dann aus Wasser mit Blutkohle umkrystallisiert. An den betreffenden fast reinen Kaliumsalzen haben Fucose sowohl als Rhamnose $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ ihres Gewichtes gegeben.

¹⁾ Die Rhamnose verdanken wir den Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy in Basel.

Die Polarisationen des trioxyglutarsauren Kaliums aus Fucose gaben $[\alpha]_D = -8.2^\circ$ und 8.7° , diejenigen des Salzes aus Rhamnose $[\alpha]_D = +8.5^\circ$.

Aus den Kaliumsalzen wurden mit Silbernitrat die Silbersalze gefällt, und aus den Silbersalzen wurden mit Salzsäure die Säuren abgeschieden.

Die aus der verdunsteten Flüssigkeit krystallisierte und auf Ton abgetrocknete Säure aus Fucose zeigte $[\alpha]_D = +27.6^\circ$, die mehrfach umkrystallisierte Säure aus Rhamnose gab $[\alpha]_D = -24.9^\circ$.

Bei den Kaliumsalzen waren folglich die Drehungen entgegengesetzt und genau gleich stark, und bei den schwieriger zu reinigenden Säuren entgegengesetzt und annähernd gleich.

Als schließlich die Kaliumsalze unter Zusatz der äquivalenten Menge Salzsäure, also die freien Säuren¹⁾, polarisiert wurden, waren die Drehungen entgegengesetzt und völlig gleich.

Säure aus Fucose: $[\alpha]_D = +21.6^\circ$.

Säure aus Rhamnose: $[\alpha]_D = -21.4^\circ$.

Zusammenstellung der Drehungen.

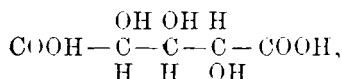
	a) aus Fucose	b) aus Rhamnose
Kaliumsalze	-8.2° und 8.7°	$+8.5^\circ$
freie Säuren	$+27.6^\circ$	-24.9°
Kaliumsalze mit Salzsäure, auf $C_5H_8O_7$ berechnet	$+21.6^\circ$	-21.4°

Folglich sind die Trioxy-glutarsäuren aus Fucose und aus Rhamnose optische Antipoden oder Antiloga, und dies Verhältnis muß auch zwischen der Säure aus Fucose und derjenigen aus *l*-Arabinose sein, denn die Trioxy-glutarsäuren aus Rhamnose und aus *l*-Arabinose sind nach Will und Peters²⁾ identisch.

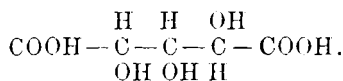
¹⁾ Etwaige Bedenken, welche man gegen diese Art der Ermittlung der Drehung freier Säuren hegen kann, fallen fort, weil die geprüften entgegengesetzt drehenden Stoffe ganz gleich behandelt worden sind.

²⁾ Diese Berichte **22**, 1697 [1839]. Sie fanden für das Kaliumsalz aus Rhamnose: $[\alpha]_D = +9.5^\circ$ und 9.6° , und für das Salz aus *l*-Arabinose: $[\alpha]_D = +9.1^\circ$.

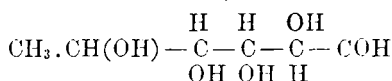
Die beiden letztgenannten Säuren sind



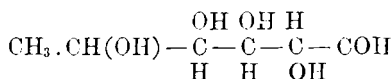
und folglich sind die Säuren aus Fucose und aus *d*-Arabinose¹⁾



Hieraus folgt weiter, daß die Konfiguration der Fucose,

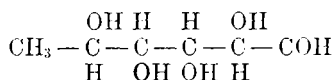


ist, und daß ihr Antilogon, die Rhodeose Votočeks,



sein muß.

Der ferner von W. Mayer und Tollens²⁾ aus der Ähnlichkeit der Drehungen der Fucose (-75.5°) und der Rhodeose ($+75.5^\circ$) mit denen der *l*-Galaktose (-81°) und der *d*-Galaktose ($+81^\circ$) gezogene Schluß, daß die Fucose³⁾



sei, und daß die Rhodeose die antilige Konfiguration besitze, ist zwar noch nicht bewiesen, aber höchst wahrscheinlich.

¹⁾ Ruff, diese Berichte **32**, 558 [1899], fand für Trioxy-glutarsäure aus *d*-Arabinose den Schmelzpunkt 127° und $[\alpha]_D = +22.98^\circ$. v. Lippmann, diese Berichte **32**, 1213 [1899] und **26**, 3060 [1893], fand den Schmelzpunkt 125° und $[\alpha]_D =$ annähernd $+20.8^\circ$. E. Fischer, diese Berichte **24**, 1844 [1891], fand für Trioxy-glutarsäure aus *l*-Arabinose den Schmelzpunkt 127° und $[\alpha]_D = -22.7^\circ$.

²⁾ Diese Berichte **40**, 2438 [1907].

³⁾ In der Formel auf S. 2440 Z. 7/8 v. u. der Abhandlung von W. Mayer und Tollens sind die H und OH der oberen Reihe infolge eines Druckfehlers um die Entfernung eines C zu weit nach rechts gesetzt.