

B. $p_H = 9.2$ (0.16-n. Natronlauge).

Lösungen	Gefrierpunkt (°)	Mittel (°)	Erniedrigung (°)
Wasser	4.215 4.209 4.211	4.212	0
0.3-m. Glucose	3.559 3.549 3.550	3.553	0.659
0.6-m. Glykokoll + 0.16-n. NaOH .	2.759 2.765 2.756	2.760	1.452
Glucose + Glykokoll + NaOH	2.380 2.385 2.389	2.381	1.831

Summe der Gefrierpunkts-Erniedrigungen 2.111

Gefrierpunkts-Erniedrigung der Mischung 1.831

Differenz: 0.280

Umgesetzte Glucose-Menge = 100. $0.280:0.659 = 42.5\%$.Hieraus Affinitätskonstante $K = 1.56$.C. $p_H = 10.5$ (0.52-n. Natronlauge).

Lösungen	Gefrierpunkt (°)	Mittel (°)	Erniedrigung (°)
Wasser		4.212	0
0.3-m. Glucose		3.553	0.659
0.6-m. Glykokoll + 0.52-n. NaOH .	2.109 2.101 2.108	2.106	2.106
Glucose + Glykokoll + NaOH	1.934 1.940 1.940	1.938	2.274

Summe der Gefrierpunkts-Erniedrigungen 2.765

Gefrierpunkts-Erniedrigung der Mischung 2.274

Differenz: 0.491

Umgesetzte Glucose-Menge = 100. $0.491:0.659 = 74.5\%$.Hieraus Affinitätskonstante $K = 7.76$.

250. Erich Schmidt und Fritz Vocke: Zur Kenntnis der Polyglykuronsäuren (I).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 31. Mai 1926.)

Nach unseren Untersuchungen: Zur Kenntnis pflanzlicher Inkrusten (VI.) befindet sich in der Zellmembran von Phanerogamen, Flachs und Hanf¹⁾

¹⁾ E. Schmidt, W. Haag und L. Sperling, B. 58, 1397 [1925]; C. G. Schwalbe und G. A. Feldtmann, B. 58, 1534 [1925].

sowie Kryptogamen, *Polytrichum commune*²⁾, Glykuronsäure, die in den Skelettsubstanzen dieser Pflanzen die Bindung zwischen Cellulose und Hemi-cellulosen vermittelt. Die Glykuronsäure tritt in der pflanzlichen Zellmembran nicht in der bisher bekannten monomeren Form, sondern als polymere Anhydro-glykuronsäure auf. Um die Eigenschaften der Polyglykuronsäure näher kennen zu lernen, haben wir nach Pflanzen gesucht, in denen die Säure in größerer Menge als bisher nachgewiesen werden konnte, und in den Braunalgen ein ergiebiges Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Polyglykuronsäure gefunden. Obwohl schon mehrfach auf das Vorkommen von Säuren in Braunalgen hingewiesen wurde, denen man Namen wie Algin- oder Fucinsäure³⁾ beilegte, wurde jedoch ihre Beziehung zur Glykuronsäure nicht erkannt⁴⁾.

So läßt sich aus der Braunalge *Fucus serratus* in beliebiger Menge die Polyglykuronsäure leicht darstellen, die nach den bisherigen Untersuchungen in einer leicht hydrolysierbaren Form b und einer selbst energischen Eingriffen gegenüber widerstandsfähigen Form a⁴⁾ vorkommt.

Auf Grund dieses verschiedenartigen Verhaltens kann durch Hydrolyse die Polyglykuronsäure b von der mit ihr vergesellschafteten Form a getrennt werden. Hierdurch wird die schwer hydrolysierbare Polyglykuronsäure a und der Baustein der leicht hydrolysierbaren Polyglykuronsäure b erhalten, nämlich Glykuronsäure, die als Cinchonin-Salz nachgewiesen wurde.

Abgesehen von der verschiedenen Hydrolysierbarkeit beider Formen zeigt aber ihr Gemisch in seinem sonstigen Verhalten weitgehende Übereinstimmung mit den Eigenschaften der Polyglykuronsäure a. Infolgedessen zweifeln wir nicht, daß auch der Säure a die Glykuronsäure als Baustein zugrunde liegt.

Die Polyglukuronsäuren sind in Alkalien und Natriumsulfit löslich, das Gemisch der a- und b-Formen liefert, mit Chlorwasserstoffsäure nach K. U. Lefèvre behandelt, unter Abspaltung von Kohlendioxyd, Furfurol und zeigt die Naphthoresorcin-Reaktion. Mithin sind diese Säuren neue Vertreter jener Klasse von polysaccharid-ähnlichen Verbindungen, von denen F. Ehrlich⁵⁾ als erste zwei isomere Digalakturonsäuren a und b beschrieben hat. Auch der Alkaliverbrauch der Polyglykuronsäuren sowohl als Gemisch der a- und b-Form, wie auch in der a-Form allein stimmt mit dem Titrationswert der Digalakturonsäure⁶⁾ überein. Im Gegensatz zur letzteren aber sind die Polyglykuronsäuren linksdrehend.

Die Eigenschaften und Umsetzungen der für die Zellmembran-Forschung bedeutsamen Polyglykuronsäuren weiterhin zu untersuchen, behalten wir uns vor.

Beschreibung der Versuche.

I. Darstellung des Gemisches der Polyglykuronsäuren a und b.

125 g luft-trockner, nicht zerkleinerter *Fucus serratus*, entsprechend 100 g asche-freien trocknen Algen, werden mit 0.5-proz. Chlorwasserstoffsäure

²⁾ A. Baumbach, Dissertat., Berlin 1923.

³⁾ H. Kylin, H. **94**, 410, 414 [1915]; vgl. D. R. P. 95 185, Kl. 12 [1896].

⁴⁾ H. Kylin, H. **94**, 412, 416 [1915]; Sven Odén, Internat. Ztschr. f. physikal.-chem. Biol. **1917**, 93; vergl. C. Neuberg, Ztschr. d. Vereins d. Dtsch. Zucker-Ind. **67**, 470 Anm. 2 [1917].

⁵⁾ F. Ehrlich und R. v. Sommerfeld, Bio. Z. **168**, 266ff. [1926].

⁶⁾ F. Ehrlich, Dtsch. Zucker-Ind. **49**, 1046 [1924].

übergossen, um die in der Zellmembran an Calcium bzw. Magnesium gebundenen Polyglykuronsäuren in Freiheit zu setzen. Nach häufigem Umschütteln und 24-stdg. Aufbewahren wird die Chlorwasserstoffsäure von dem Algen-Material abgegossen, das nach mehrmaligem Waschen mit Wasser in 1-proz. Ammoniak übergeführt wird. Die nach 48 Stdn. erhaltene, dickflüssige, braune Lösung wird durch Kolieren vom Rückstand getrennt und dieser mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Säuert man die vereinigten Filtrate mit Schwefelsäure an, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer Gallerte. Um diese zu entfärben, fügt man unter Umrühren so viel etwa 1-proz. wäßriges Chlordioxyd hinzu, bis der Niederschlag weiß erscheint. Hierauf wird das Reaktions-Gemisch mit einem geringen Überschuß von Chlordioxyd aufbewahrt. Nach etwa 24 Stdn. wird der abgesaugte und abgepreßte Niederschlag in Alkohol und alsdann in Äther übergeführt. Nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator erhält man etwa 20 g einer weißen Substanz, die durch nochmalige Behandlung mit $n/5$ -Chlordioxyd-Lösung und nachträgliches Auskochen mit Alkohol inkrusten-frei erhalten wird. Die so erhaltenen Polyglykuronsäuren a und b sind noch mit geringen, wechselnden Mengen Kohlehydraten verbunden. Zur Entfernung der letzteren wird die Substanz mit etwa der 10-fachen Gewichtsmenge wasser-freier Ameisensäure „Kahlbaum“ 48 Stdn. im Thermostaten bei 30° aufbewahrt⁷⁾. Hierbei werden die Kohlenhydrate und nur geringe Mengen Glykuronsäure von der Ameisensäure gelöst. Der Bodenkörper wird auf einer Nutsche mit Glas-Filterplatte abgesaugt, mit Ameisensäure nachgewaschen und die Ameisensäure durch Behandlung mit Wasser, Alkohol und Äther verdrängt. Ausbeute etwa 18 g. Unter Verwendung von Phenol-phthalein als Indicator verbraucht 1 g der bei 100° getrockneten Substanz⁸⁾ 54.1 ccm $n/10$ -KOH⁹⁾. In der berechneten Menge $n/5$ -KOH gelöst, beträgt die spez. Drehung des Gemisches von Polyglykuronsäure a und b $[\alpha]_D = -140.4^{010}$.

2. Darstellung der Polyglykuronsäure a.

Das unter 1. gewonnene Gemisch von Polyglykuronsäure a und b wird mit der etwa gleichen Gewichtsmenge 80-proz. Schwefelsäure übergossen und 48 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Das so erhaltene Reaktions-Gemisch, auf einen Schwefelsäure-Gehalt von etwa 4–5% verdünnt, wird 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der abfiltrierte Rückstand wird durch Umfällen aus seiner alkalischen Lösung gereinigt und mit Alkohol und Äther getrocknet. Ausbeute etwa 40% der angewandten Substanz. Unter Verwendung von Phenol-phthalein als Indicator verbraucht 1 g der bei 100° getrockneten Säure⁸⁾ 54.05 ccm $n/10$ -KOH⁹⁾. In der berechneten Menge $n/5$ -KOH gelöst, beträgt die spez. Drehung der Polyglykuronsäure a $[\alpha]_D = -147.8^{010}$.

Aus dem Filtrat der Schwefelsäure-Hydrolyse erhält man nach Behandeln mit Bariumcarbonat, Abfiltrieren vom Bariumsulfat und Versetzen des

⁷⁾ vergl. E. Schmidt und A. Miermeister, B. 56, 1439 (Anm. 6) [1923].

⁸⁾ Für die quantitativen Bestimmungen wurden die Substanzen zuvor elektrodialysiert.

⁹⁾ Nach F. Ehrlich verbraucht 1 g Digalakturonsäure 54.2 ccm $n/10$ -NaOH.

¹⁰⁾ Nach H. Kylin, H. 94, 411, 415 [1915], und Sven Odén, Internat. Ztschr. f. physikal.-chem. Biol. 1917, 844, beträgt für das Natriumsalz der Alginsäure $[\alpha]_D = -136^0$, für das der Fucinsäure $[\alpha]_D = -120^0$.

Filtrats mit Alkohol einen Niederschlag von glykuronsaurem Barium. Das Salz kann durch Tierkohle und durch mehrmaliges Umfällen mit Alkohol gereinigt, mit Schwefelsäure zerlegt und in das Cinchonin-Salz der Glykuronsäure (Schmp. 204⁰) übergeführt werden.

**261. Percy Brigl und Helmut Keppler: Kohlenhydrate, IV.¹⁾:
Zur Synthese von α -Glucosiden.**

[Aus d. Landes-Versuchsanstalt für landw. Chemie an d. Landw. Hochschule Hohenheim.]
(Eingegangen am 11. Juni 1926.)

H. H. Schlubach²⁾ beschrieb kürzlich eine neue, linksdrehende Aceto-chlor-glucose, die er, unter Zugrundelegung der Berechnungsweise von Hudson³⁾, als die eigentliche β -Form der Aceto-chlor-glucose wohl sicher mit Recht ansprach, während der schon viel länger bekannten, stark rechts drehenden Form die α -Konfiguration zuzuteilen ist, wie ja schon Hudson hervorgehoben hat. Leider läuft die letztere ebenso wie die entsprechende Bromverbindung in der Literatur auf Grund der Tatsache, daß man aus ihr bei der Umsetzung mit Alkoholen reine β -Glucoside erhält, als β -Aceto-chlor-glucose. Die von Schlubach vorgeschlagene Umbenennung wird sich jetzt nach der Auffindung der wirklichen β -Form nicht länger vermeiden lassen.

Um Mißverständnisse zu vermeiden, ob alte oder neue Bezeichnung gemeint ist, empfiehlt es sich vielleicht, in den nächsten Jahren von der β' -Aceto-chlor-glucose zu sprechen, wenn die wirkliche β -Form gemeint ist, und von der α' -Form, wenn die schon länger bekannte gemeint ist.

An die geglückte Synthese der β' -Aceto-chlor-glucose knüpft nun Schlubach die Hoffnung, dadurch zu einer neuen, naturgemäß für viele Zwecke brauchbaren Methode zum Aufbau von α -Glucosiden zu kommen. Die Aussichten sind aber wohl deshalb äußerst gering, weil die neue Chlor-glucose unter ganz milden Bedingungen in die α -Form umklappt. Erhalten wurde sie durch Umsatz von Aceto-brom-glucose in siedendem Äther mit Chlorsilber, wobei aber erhebliche Vorsichtsmaßregeln nötig waren, damit nicht die α -Form entstand. Nicht erwähnt wird von Schlubach, daß schon ähnliche Versuche von Brigl⁴⁾ vorliegen, wobei Aceto-brom-glucose in siedendem Benzol mit Quecksilberchlorid umgesetzt wurde. Hierbei, wo die Bedingungen etwas energischer gewählt waren, bildete sich nur die α -Form. Die Tendenz zur Bildung der α -Form ist so groß, daß wahrscheinlich auch bei der Synthese von Glucosiden die Umlagerung der Chlor-glucose dem Eintritt des Methoxyls vorangehen wird.

Nun sind aber von P. Brigl⁵⁾ zwei Substanzen beschrieben worden, die offensichtlich Derivate der β' -Chlor-glucose sind, bei deren einer die Aussichten, sie zur Synthese von α -Glucosiden verwenden zu können, viel größer sind. Schlubach erwähnt, daß die sogenannte Triaceto-chlor-glucose von Brigl, die 1-Chlor-3.5.6-triacetyl-glucose, mit Schlubachs Körper

¹⁾ I.—III. Mitteilung: H. **116**, 1 [1921], **122**, 245 [1922], **126**, 120 [1923].

²⁾ B. **59**, 840 [1925].

³⁾ Am. Soc. **46**, 475 [1924].

⁴⁾ H. **116**, 50 [1921].

⁵⁾ H. **116**, 39 und 20 [1921].