

Fuchsin-schweflige Säure wird von dem Nor-hexahydro-farnesal leicht gefärbt. Mit Semicarbazid in Holzgeist-Lösung scheidet sich beim Stehen langsam das gut krystallisierte Semicarbazon vom Schmp. 235—237° ab.

Das Hexahydro-farnesal läßt sich leicht, allerdings nur mit 20 bis höchstens 30% Ausbeute, fassen, wenn man das Hexahydro-farnesol in der 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-fachen Menge Eisessig unter Kühlung langsam mit der berechneten Menge CrO<sub>3</sub> in Eisessig versetzt und die Oxydation ohne Erwärmung ablaufen läßt. Man fällt mit Wasser, äthert aus, schüttelt den Ätfer-Inhalt mit Bisulfit, saugt nach 24 Stdn. die feste Bisulfitverbindung scharf ab und zerlegt mit Soda. Das Hexahydro-farnesal siedet unter 11 mm bei 145—147° und neigt viel weniger zur Polymerisation als das niedere Homologe.

0.1102 g Sbst.: 0.3223 g CO<sub>2</sub>, 0.1346 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O. Ber. C 79.55, H 13.38. Gef. C 79.76, H 13.67.

Es färbt schnell fuchsin-schweflige Säure und vereinigt sich mit Semicarbazid in Holzgeist langsam zum gut krystallisierten Semicarbazon vom Schmp. 248—250°.

Was den Geruch betrifft, so ist er recht angenehm, wenn auch nicht so erfrischend und blumig, wie der des Nor-aldehyds.

### 231. Hans Heinrich Schlubach und Werner Flörsheim: Die Konstitution des Sinistrins.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 19. April 1929.)

Von H. H. Schlubach und H. Elsner<sup>1)</sup> ist die Vermutung ausgesprochen worden, daß das von ihnen synthetisch erhaltene und als der eigentliche Grundkörper des Inulins angesprochene Di-fructose-anhydrid auch in der Natur vorkommt. Wir haben diese Annahme durch die Untersuchung des von O. Schmiedeberg<sup>2)</sup> aus der Meerzwiebel (*Scilla maritima*) erhaltenen und als Sinistrin bezeichneten Zuckers bestätigen können.

Aus der frischen Zwiebel dieser Pflanze lassen sich durch Ausziehen mit kaltem Wasser, Ausfällung des in Lösung gegangenen Eiweißes und fraktionierte Ausfällung mit Alkohol zwei Zucker in guter Ausbeute isolieren, die folgende Eigenschaften haben:

A. Leichter löslich in Alkohol:  $[\alpha]_D^{20} = -25.3^{\circ}$  (Wasser, c = 1.2080).

(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Mol.-Gew. ber. 324, gef. 305, 310.

B. Schwerer löslich in Alkohol:  $[\alpha]_D^{20} = -30.6^{\circ}$  (Wasser, c = 1.1640).

(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Mol.-Gew. ber. 648, gef. 670.

Außer durch diese Konstanten unterscheiden sich beide Verbindungen in ihrem äußeren Verhalten kaum. Sie weisen stets, auch nach mehrfacher Umfällung, einen geringen Gehalt an Asche auf, der ähnlich wie bei der Stärke, neben Natrium und Kalium in der Hauptsache aus Phosphorsäure und Kieselsäure besteht.

<sup>1)</sup> B. 61, 2361 [1928].

<sup>2)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 3, 114 [1879].

Die Konstitution der Verbindung A konnte mittels der Methylierungsmethode bewiesen werden. Bei der Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali geht das Produkt, das vorher das einem Difructose-anhydrid entsprechende definierte Molekulargewicht hatte, unter Aufnahme von drei Methylgruppen auf je ein Fructose-anhydrid in eine Verbindung über, deren Molekulargewicht einem etwa aus zehn Trimethyl-fructose-anhydriden zusammengesetzten Körper entspricht, und die in ihren sonstigen Eigenschaften in vieler Beziehung an das methylierte Inulin erinnert. Durch Spaltung mit Oxalsäure läßt sich hieraus glatt eine Trimethyl-fructose erhalten, die nach ihren Konstanten und dem Osazon, das sie bildet, mit der von W. N. Haworth und A. Learner<sup>3)</sup> aus Inulin, sowie von H. H. Schlubach und H. Elsner aus ihrem synthetischen Hexamethyl-difructose-anhydrid erhaltenen 3.4.6-Trimethyl-fructose(2.5) identisch ist.

Dem Sinistrin A kommt daher die Konstitution eines Di-*h*-fructose-anhydrids zu. Es ist wahrscheinlich identisch mit dem aus der synthetischen Di-*h*-fructose von H. H. Schlubach und H. Elsner leicht entstehenden Anhydrid, sowie mit dem von H. Vogel und A. Pictet<sup>4)</sup> umgekehrt aus Inulin durch Depolymerisation beim Erhitzen mit Glycerin leicht erhaltenen Difructose-anhydrid.

Die Konstitution des Sinistrins B wurde nicht besonders festgelegt. Da es sich, wie erwähnt, von dem Sinistrin A nur durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol, sein höheres Molekulargewicht und seine tiefere Drehung unterscheidet, ihm aber in allen übrigen Eigenschaften gleicht, nehmen wir an, daß es das analoge Tetra-*h*-fructose-anhydrid ist.

Die Bildung von *h*-Fructose-anhydriden scheint sich in der Meerzwiebel auf diese beiden Stufen zu beschränken. Es ist uns nicht gelungen, aus ihr das *h*-Fructose-anhydrid(1.2)(2.5) selbst oder höhermolekulare Verbindungen von inulin-artigem Charakter zu isolieren.

### Beschreibung der Versuche.

Bereitung des Sinistrins A und B aus der Meerzwiebel.

3 kg rote, große Meerzwiebeln wurden geschält, die Zwiebeln zu einem Brei zerrieben (hierbei Schutz der Hände und Arme erforderlich) und unter Zusatz von wenig Wasser scharf ausgepreßt. Der Preßrückstand wurde 3-mal mit insgesamt etwa 4 l kaltem Wasser ausgezogen. Die vereinigten schleimigen Preßsäfte wurden so lange mit Bleiessig D. A. B. VI. versetzt, bis keine Fällung mehr eintrat, wozu 400 ccm erforderlich waren.

Nach Abpressen des Blei-Eiweiß-Niederschlags wurde das klare Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und die Lösung im Vakuum auf etwa 1 l eingengt, wobei zur Neutralisation gebildeter Säure Ammoniak-Dämpfe durch die Capillare eingesogen wurden und hierbei das Heizbad auf etwa 30° gehalten, da bei höheren Temperaturen Bräunung eintritt. Das gelöste Calcium wurde mit Ammoniumoxalat gefällt, der Niederschlag abzentrifugiert. Die Lösung wurde zu einem dicken Sirup auf etwa 500 ccm eingengt und unter heftigem Umrühren langsam 2 l 99-proz. Alkohol zugegeben, bis der Niederschlag ausgeflockt war, was bei einer Alkohol-Konzentration von etwa 70% der Fall ist. Das ausgefallene Produkt (Sinistrin B) wurde durch mehrfaches Lösen in wenig Wasser und Ausfällen mit Alkohol gereinigt.

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 1928, 619.

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta 11, 215 [1928].

Die vereinigten Lösungen vom Sinistrin B wurden im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit etwa 100 ccm Wasser aufgenommen und unter Turbinieren mit so viel Alkohol versetzt, daß eine Konzentration von etwa 85% erreicht wird. Hierbei fällt die Hauptmenge des Zuckers aus, aber ein nicht unerheblicher Teil bleibt in Lösung. Das neue Produkt (Sinistrin A) wurde ebenfalls durch mehrfaches Umfällen gereinigt.

Beide Sinistrine wurden im Hochvakuum über Phosphorperoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sie stellen dann staubige, blendend weiße, wenig hygroskopische Pulver von eigentümlich fadem Geschmack dar. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Beim Erhitzen bilden sich Röstprodukte von malz-ähnlichem Geruch, Hefe vergärt nicht, für Schimmelpilze bildet der Zucker aber einen guten Nährboden.

#### Methylierung des Sinistrins A.

40 g Sinistrin A wurden, wie von W. N. Haworth und A. Learner für das Inulin beschrieben, mit Dimethylsulfat und Alkali methyliert. Das erhaltene Produkt war caramel-artig fest und im Hochvakuum nicht destillierbar.

0.2270 g Sbst.: 0.7645 g AgJ.

( $C_9H_{14}O_5$ )<sub>10</sub>. Ber.  $OCH_3$  45.5, gef.  $OCH_3$  44.5. Ber. M 2120, gef. 2020.

$[\alpha]_D^{20} = -41.5^\circ$  (Chloroform,  $c = 1.3836$ ).

20 g dieses Produktes wurden in alkohol. Lösung mit Oxalsäure gespalten, das hierbei entstehende Äthyl-fructosid mit Salzsäure verseift. Der wasserklare Sirup (13 g) wurde im Hochvakuum destilliert.

Sdp.<sub>0.02</sub> 110—112°,  $n_D^{14} = 1.4570$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +25.7^\circ$  (Chloroform,  $c = 0.9496$ ).

0.1341 g Sbst.: 0.4571 g AgJ. —  $C_9H_{16}O_6$ . Ber.  $OCH_3$  45.5. Gef.  $OCH_3$  45.1.

13 g Trimethyl-fructose wurden in 10-proz. verdünnter essigsaurer Lösung 30 Min. mit überschüssigem Phenyl-hydrazin auf dem Wasserbade behandelt. Es fiel sogleich ein orangerotes Öl aus, das sich in verd. Alkohol nach Inpfen in schöne, gelbe Nadeln verwandelte. Schmp. 79—81°. Keine Depression mit einem aus Trimethyl-inulin hergestellten Vergleichspräparat.

### 232. Hans Heinrich Schlubach und Horst Elsner: Über die Natur des Inulins.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 19. April 1929.)

Der von H. H. Schlubach und W. Flörsheim<sup>1)</sup> geführte Beweis für die Konstitution des Sinistrins hat die von uns<sup>2)</sup> früher geäußerte Vermutung bestätigt, daß das synthetisch gewonnene Fructose-anhydrid(1,2)(2,5) der Grundkörper auch anderer Naturstoffe als des Inulins ist.

Durchsucht man die Literatur nach ähnlichen Verbindungen, denen gemeinsam ist: Die Zusammensetzung eines Hexose-anhydrids ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>x</sub>, eine schwache Linksdrehung, sowie die hauptsächliche Bildung von Fructose

<sup>1)</sup> vergl. die voranstehende Arbeit.

<sup>2)</sup> B. 61, 2361 [1928].