

Zinkstaub-Destillation von Sanguinarin.

Chelerythrin-freies Sanguinarin wurde mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome erhitzt. Da die entstehende Base sehr zum Verstäuben neigt, wurde sie in einem mit Glaswolle beschickten Glasröhrchen aufgefangen. Das Rohdestillat wurde in Äther aufgenommen, aus Alkohol umkrystallisiert, in das Chlorhydrat verwandelt und die wieder frei gemachte Base bei 0.5 mm und 200—240° Bad-Temp. destilliert; schließlich wurde aus Alkohol umgelöst, bis der Schmp. von 135° erreicht wurde. Die Base zeigte im Gemisch mit α -Naphthophenanthridin, dessen Darstellung weiter unten beschrieben ist, keine Schmelzpunkts-Depression. In konz. Schwefelsäure zeigte sie die von Graebe für α -Naphthophenanthridin beschriebene Fluorescenz.

Darstellung von α -Naphthophenanthridin: Die Darstellung von Chrysochinon und Chrysochinon-oxim erfolgte nach den von Graebe ausgearbeiteten Vorschriften. Die Beckmannsche Umlagerung des Oxims, die nach seinen Angaben ungleichmäßig verlief, führten wir bei Abwesenheit von Essigsäure-anhydrid zweckmäßig in folgender Weise durch: Die Suspension von 3 g Oxim in 35 ccm Eisessig wurde mit HCl gesättigt und im Bombenrohr 2 Stdn. auf 120—130° erhitzt. Dann wurde im Vakuum abgedampft, 3-mal mit 100 ccm Ammoniak auf dem Wasserbade ausgezogen, die filtrierten Lösungen mit Salzsäure angesäuert und das Gemisch der Chryso-diphen-amid-säuren nach Graebe verestert. Der Ester der Chryso-diphen-1-amidsäure schmolz nach Umlösen aus Chloroform-Äther bei 175—176° und gab bei der Methoxyl-Bestimmung folgenden Wert:

2.004 mg Sbst.: 1.615 mg AgJ (Zeisel-Pregl-Friedrich).

$C_{19}H_{15}O_3N$. Ber. OCH₃ 10.17. Gef. OCH₃ 10.65.

Aus der über den Ester gereinigten Chryso-diphen-1-amidsäure stellten wir das α -Naphthophenanthridon dar, das wir durch Zinkstaub-Destillation im Wasserstoffstrome in α -Naphthophenanthridin überführten. Um es von mitgerissenem α -Naphthophenanthridon zu befreien, wurde es in Äther aufgenommen, klar filtriert und aus Alkohol umgelöst. Schmp. 135°.

4.184 mg Sbst. (im Hochvakuum destilliert): 13.720 mg CO₂, 1.820 mg H₂O (Pregl).

$C_{17}H_{11}N$ (229.1). Ber. C 89.04, H 4.84. Gef. C 89.43, H 4.87.

56. A. Kiesel und M. Znamenskaja: Zur Kenntnis des Para-isodextrans.

[Aus d. Agrikultur-chem. Laborat. d. Polytechn. Museums zu Moskau.]
(Eingegangen am 15. Dezember 1930.)

Als Para-isodextran wurde vor längerer Zeit von E. Winterstein¹⁾ das durch Behandlung mit 6-proz. Natronlauge extrahierbare Polysaccharid benannt, welches in dem an Birken wachsenden Pilze *Polyporus betulinus* enthalten ist. Der Körper wurde von E. Winterstein aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern ausgefällt und besaß nach Angaben des Entdeckers folgende Eigenschaften: Die Elementar-Analyse des Para-isodextrans ergab die Zusammensetzung $[C_6H_{10}O_5]_x$. Bei der Säure-Spaltung wurde als ein-

¹⁾ E. Winterstein, B. 28, 774 [1895].

ziges Produkt *d*-Glucose gebildet. In Kupferoxyd-Ammoniak trat keine Auflösung ein. Jod und Schwefelsäure gaben Blaufärbung. Reduzierende Eigenschaften fehlten. Für die 4-proz. Lösung in 5-proz. Natronlauge wurde $[\alpha]_D = +240^\circ$ gefunden.

Das in dieser Weise charakterisierte Polysaccharid sollte uns als Objekt zur Feststellung seiner Struktur im Sinne der in neuerer Zeit modern gewordenen Annahme von Aggregations-Erscheinungen in der Gruppe der kompliziert gebauten Polysaccharide dienen. Im Laufe der Arbeit mußten wir uns jedoch davon überzeugen, daß in dem von uns hergestellten „Para-isodextran“ oder vielmehr in den von uns durch aufeinander folgende Extraktionen des zuerst mit destilliertem Wasser (unter Zusatz von etwas CaCO_3 zur Abstumpfung der im Material vorhandenen Säuren) erschöpfend extrahierten Rohstoffs mit 1.5-, 3- und 6-proz. Natronlauge erhaltenen „Para-isodextran“-Fraktionen ein viel komplizierterer Fall vorlag, als wir erwarten konnten. Dies änderte sich nicht, trotzdem jede der 3 Fraktionen der Sicherheit halber mehrmals umgefällt und die zuerst gewonnene (aus 1.5-proz. NaOH) außerdem zur Entfernung des möglicherweise mitgefällten Eiweißes mit 0.1-n. Natronlauge ausgewaschen wurde. Die bei weitem nicht quantitativen Ausbeuten²⁾ betragen für 617 g luft-trocknen Ausgangsmaterials bzw. 15.40 und 4 g. Der größte Teil des „Para-isodextrans“ von Winterstein war demnach in der 3-proz. Natronlauge enthalten.

Das unerwartete Ergebnis der Voruntersuchung unserer Präparate, die alles in allem dem Para-isodextran von Winterstein entsprechen mußten, bestand darin, daß die Präparate in ihrer elementaren Zusammensetzung, im Drehungswinkel, in ihren Farbenreaktionen, sowie in den sie zusammensetzenden Elementar-Kohlehydratgruppen vom „Para-isodextran“ und auch voneinander bedeutend abwichen. Das Zahlenmaterial ist in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I. „Para-isodextran“-Fraktionen.

	% C	% H	% N	% N-NH ₂	Asche	$[\alpha]_D$, 4-proz. Lösung in 5-proz. NaOH
I.	43.87	6.79	0.37	0.17	0.73	+219.4°
II.	42.63	6.58	0.16	0.14	0.23	+259.6° ³⁾
III.	44.32	6.42	0	0	0.84	+81.4°
Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₅	44.44	6.17	—	—	—	—
Para-isodextran nach Winterstein	44.45	6.52	0	0	0	+240°

I. 3.548 mg Sbst.: 5.647 mg CO₂, 2.124 mg H₂O. — 2.614 mg Sbst.: 4.193 mg CO₂, 1.614 mg H₂O. — 0.3854 g Sbst. nach Kjeldahl: 1) 0.93 ccm 0.1-n., 2) 0.88 ccm 0.1-n. — 0.1285 g Sbst. nach van Slyke: 1) 0.37 ccm N (19°, 752 mm, 5 Min.), 2) 0.30 ccm N (17°, 752 mm, 5 Min.). — 0.0544 g Sbst. 0.0004 g Asche. — $[\alpha]_D = +1.82^\circ \times 100/0.5 \times 1.6586 = +219.4^\circ$.

²⁾ Verluste ergaben sich beim wiederholten Auflösen in entsprechend starker Natronlauge, sowie beim Ausfällen durch Ansäuern, da letzteres keine quantitative Abscheidung verursachte. ³⁾ $[\alpha]_D = 3.19^\circ \times 100/2.2 \times 0.6088 = 238.1^\circ$ in 4-proz. NaOH.

II. 7.040 mg Sbst.: 10.982 mg CO₂, 4.164 mg H₂O. — 4.539 mg Sbst.: 7.080 mg CO₂, 2.680 mg H₂O. — 0.4518 g nach Kjeldahl: 0.68 ccm 0.1-n. — 0.1990 g Sbst. nach van Slyke: 0.43 ccm N (21°, 762 mm, 5 Min.). — 0.0870 g Sbst.: 0.0002 g Asche. — $[\alpha]_D = +4.45^\circ \times 100/1 \times 1.7139 = +259.6^\circ$.

III. 4.114 mg Sbst.: 6.612 mg CO₂, 2.327 mg H₂O. — 4.008 mg Sbst.: 6.481 mg CO₂, 2.332 mg H₂O. — 0.1664 g Sbst.: 0.0014 g Asche. — $[\alpha]_D = +0.59^\circ \times 100/0.5 \times 1.4492 = +81.4^\circ$.

Da infolge äußerer Umstände die Einwirkung der 6-proz. Natronlauge bei der Darstellung der dritten Fraktion bedeutend länger dauerte (2¹/₂ Woche, statt 2–3 Tage), so könnte der niedere Drehungswinkel hier vielleicht teilweise durch stattgefundenene Racemisation erklärt werden.

Mit Jod und Schwefelsäure, sowie Chlorzink-Jod färbten sich alle drei Fraktionen rotbraun. Die positive Orcin-Reaktion bei den Präparaten I und II wies deutlich auf Pentose-Gruppen hin. Absorptionsstreifen der amylnalkohol. Lösung des grünen Farbstoffes: 695–645 und 615–580. Die III. Fraktion war pentosen-frei (s. Tabelle II).

Tabelle II: Pentosen-Bestimmung nach B. Tollens.

	g Sub- stanz	Furfurol- Phloroglucid g	Pento- sane %	Methyl-furfurol- Phloroglucid g	Methyl- pentosane %
I. . .	1.5774	0.0790	4.74	0.027	2.82
II. . .	0.3425	0.0138	4.96	Spuren	—
III. . .	—	0	—	0	—

Nach der Verzuckerung der drei Präparate nach A. Kiesel und N. Semiganowsky⁴⁾ konnte durch Zusatz der entsprechenden Mengen essigsäuren Phenyl-hydrazins ein Phenyl-hydrazon erhalten werden, das dem Aussehen und dem Schmp. 198° nach dem Mannose-Phenyl-hydrazon entsprach. Nach dessen Abtrennung wurde durch Erwärmen mit einer neuen Menge Phenyl-hydrazin Glucosazon, Schmp. 204–205°, erhalten.

Die eben mitgeteilten Ergebnisse der Voruntersuchung der Präparate des alkali-löslichen Kohlehydrats von *Polyporus betulinus* wiesen auf einen deutlichen und prinzipiellen Unterschied derselben gegenüber dem Paraisodextran-Präparat von E. Winterstein selbst in den Elementargruppen hin: außer der von ihm angegebenen Glucose konnten noch Mannose und Pentosen nachgewiesen werden. Da es wohl ausgeschlossen ist, daß ein so erfahrener Forscher, wie E. Winterstein die Anwesenheit von Mannose und Pentosen übersehen konnte, so wäre entweder an eine Rassen- oder auch Art-Verschiedenheit der in beiden Fällen untersuchten Pilze zu denken, oder an die Befähigung ein und desselben Pilzes, je nach den äußeren Bedingungen, die Zusammensetzung seiner Zellwand qualitativ abzuändern, indem bald die einen, bald die anderen elementaren Kohlehydrat-Gruppen infolge unbekannter Ursachen an deren Aufbau teilnehmen. Im ersten Falle müssen unsere Befunde die Aufmerksamkeit der Systematiker, im zweiten Falle die der Physiologen auf sich lenken. Gleichzeitig weisen die Analysen-Resultate darauf hin, daß der nach den Angaben von E. Winter-

⁴⁾ B. 60, 333 [1927].

stein einheitliche Körper in unserem Falle uneinheitlich war, da die Fraktionen ganz untrüglich voneinander differierten. Die pentose-haltigen Komplexe erwiesen sich dabei als in Natronlauge leichter löslich. Das von dem theoretischen für $[C_6H_{10}O_5]_x$ abweichende Resultat der Elementaranalysen ließ außer einer Beimengung von stickstoff-haltigen Körpern die Anwesenheit von anders als die Kohlehydrate gebauten stickstoff-freien Gruppen, wahrscheinlich Carboxylgruppen, vermuten, wobei an Schleim- oder Pektinstoffe als Beimengung gedacht werden mußte.

Im Laufe der unten beschriebenen Acetylierung und Regeneration der Kohlehydrate aus den Acetylverbindungen erfolgte eine deutliche Annäherung in den Eigenschaften der drei Fraktionen. Zugleich näherte sich die elementare Zusammensetzung auch dem theoretischen Werte für Kohlehydrate, was wohl auf eine Entfernung mitgerissener fremdartiger Körper hinweist. Dennoch blieb in den pentose-haltigen Fraktionen der Pentose-Gehalt noch zum großen Teile erhalten, weshalb die gleichzeitige Beteiligung von Hexosen- und Pentosen-Gruppen am Aufbau der Gesamt-Moleküle vorausgesetzt werden muß. Das zuletzt mit stärkerer (6-proz.) Natronlauge aus dem Material herausgeholt Präparat behielt jedoch auch nach allen vorgenommenen Behandlungen seine anfänglichen Eigenschaften fast unverändert bei und stellte sich als einheitlicher, als die beiden ersteren heraus. Abgesehen von dem geringeren $[\alpha]_D$ stimmte das Präparat III auch am besten mit Wintersteins *Para-isodextran* überein.

Die zur Mol.-Gew.-Bestimmung und dadurch zur Beantwortung der Frage, ob im gegebenen Fall Aggregations-Zustände von kleineren Individualgruppen oder im Gegenteil hochmolekulare Polymerisationsprodukte vorliegen, bestimmten Acetylprodukte der drei Fraktionen wurden durch 48-stdg. Erwärmen bei 80° mit 10 Tln. Essigsäure-anhydrid und 17.5 Tln. wasser-freiem, über BaO getrocknetem Pyridin hergestellt. Die filtrierte Lösung des Produktes wurde in eisgekühltes Wasser gegossen, der flockige Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen (Ausbeute: Fraktion I 31%, Frakt. II 63%), in Chloroform gelöst und aus dieser Lösung mit einer Mischung 1 : 1 von Petroläther und Äther (I) oder Petroläther allein (II, III) ausgefällt. Das Auflösen und Ausfällen wurde mehrmals wiederholt. Es resultierten schneeweiße, pulverige Körper, die in Alkohol, Äther, Petroläther und Aceton unlöslich, dagegen in Eisessig und Chloroform ziemlich leicht löslich waren. Die Löslichkeit von III in Chloroform war jedoch merklich geringer.

Tabelle III: Acetylverbindungen (Mittelwerte).

	% C	% H	% (CH ₃ .CO)	$[\alpha]_D$ in CHCl ₃	% Pentosane
I.	50.00	5.17	43.43	+133.2 ⁰	1.98
II.	50.10	5.68	44.84	+126.8 ⁰	2.00
III.	49.79	5.23	47.14	+44.07 ⁰	0
Ber. für C ₆ H ₇ O ₅ (CH ₃ .CO) ₃	49.98	5.60	44.80	—	—

I. 5.536 mg Sbst.: 10.067 mg CO₂ = 49.59 % C, 2.506 mg H₂O = 5.03 % H. —
 2.825 mg Sbst.: 5.223 mg CO₂ = 50.42 % C, 1.353 mg H₂O = 5.32 % H. — 0.2582 g
 Sbst. nach Wenzel¹⁾: CH₃.COOH = 13.04 ccm 0.2-n. NaOH = 43.43 % CH₃.CO. —

$[\alpha]_D = +1.40^\circ \times 100/2.2 \times 0.4776$. — 0.2974 g Sbst.: 0.0014 g Phloroglucid, zum kleinen Teil in Alkohol löslich (nach B. Tollens).

II. 2.459 mg Sbst.: 4.505 mg $\text{CO}_2 = 49.96\%$ C, 1.349 mg $\text{H}_2\text{O} = 6.09\%$ H. — 2.895 mg Sbst.: 5.335 mg $\text{CO}_2 = 50.25\%$ C, 1.375 mg $\text{H}_2\text{O} = 5.27\%$ H. — 0.2078 g Sbst. nach Perkin⁵⁾: $\text{CH}_3\text{.COOH} = 11.33$ ccm 0.2-n. NaOH. — 0.2480 g Sbst. nach Wenzel: $\text{CH}_3\text{.COOH} = 13.65$ ccm 0.2-n. NaOH. — 0.3274 g Sbst. nach Wenzel: $\text{CH}_3\text{.COOH} = 17.27$ ccm 0.2-n. NaOH. — 0.2894 g Sbst. nach Verseifung mit 0.5-n. KOH nach Wenzel: $\text{CH}_3\text{.COOH} = 15.32$ ccm 0.2-n. NaOH; Polysaccharid-Gehalt im Rückstand nach Kiesel u. Semiganowsky: 55.25%. — 0.2334 g Sbst. nach Verseifung mit 0.5-n. KOH nach Wenzel: $\text{CH}_3\text{.COOH} = 11.99$ ccm 0.2-n. NaOH. — $[\alpha]_D = +0.76^\circ \times 100/0.5 \times 1.198$. — 1.1640 g Sbst.: 0.0208 g Phloroglucid (nach Tollens).

III. 3.564 mg Sbst.: 6.507 mg CO_2 , 1.677 mg H_2O . — 0.1482 g Sbst. nach Wenzel: $\text{CH}_3\text{.COOH} = 8.15$ ccm 0.2-n. NaOH. — $[\alpha]_D = +0.16^\circ \times 100/2.2 \times 0.1652 = +44.07^\circ$ in CHCl_3 . — $[\alpha]_D = +0.25^\circ \times 100/2.2 \times 0.3397 = +33.9^\circ$ in Eisessig + Chloroform 5:1.

Das Drehungsvermögen hing deutlich von der Art des Lösungsmittels ab.

Die Molekulargewichts-Bestimmungen der Triacetylverbindung wurden mit dem in größter Menge erhaltenen Präparat II im Beckmannschen Gefrierapparat mit mehrfach ausgefrorener Essigsäure von Kahlbaum ausgeführt. Die ohne Vakuum gemachten Bestimmungen gaben stets zu niedrige Mol.-Größen, wie dies auch schon früher von Hess, Bergmann und anderen bei anderen Polysacchariden beobachtet wurde. Beim Arbeiten im Vakuum wurden Mol.-Größen gefunden, die den für das Triacetat des Glucose-anhydrids $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{CH}_3\text{.CO})_3$ berechneten nahe kamen. Wie auch für andere Kohlehydrate mehrfach gezeigt wurde, ergaben einzelne Ablesungen der Temperatur-Depressionen bedeutend höher liegende Mol.-Größen, die scheinbar auf eine vorübergehende, in unbekannter Weise zustande kommende, teilweise oder auch vollständige Assoziation der Moleküle des Hexose-anhydrid-triacetats hinweisen.

Tabelle IV: Mol.-Größen ohne Vakuum, Konzentration 0.19%.

Stunden nach dem Sub-	42	42.5	45	45.5	46	68	69.5	70	91
stanz-Zusatz.....									
Depression in $1/1000^\circ$	62	64	91	91	91	93	104	93	94
Mol. (Ber. 288.19) ⁶⁾	121	117	82	82	82	80.8	72	80.8	80.3

Mol.-Größen im Vakuum, Konzentration 0.122%.

Stunden nach dem Substanz-									
Zusatz.....	$3/4$	$1 1/4$	$1 1/2$	2	3	23	24	25	44
Depression in $1/1000^\circ$	24	20	17	18	23	11	14	18	17
Mol. (Ber. 288.19) ⁶⁾	197	217	280	265	207	433	341	265	280
Stunden nach dem Substanz-									
Zusatz.....	46	47	48	48.5	49	50	90	92	
Depression in $1/1000^\circ$	15	0	3	11	7	14	0	15	
Mol. (Ber. 288.19) ⁶⁾	318	∞	1599	433	681	341	∞	318	

Mol.-Größen im Vakuum, Konzentration 0.05%.

Stunden nach dem Substanz-				Kein Vakuum
Zusatz.....		$1 1/2$	2	26
Depression in $1/1000^\circ$		8	6	31
Mol. (Ber. 288.19).....		232	308	59
				21

⁵⁾ H. Meyer, Lehrbuch d. organisch-chemischen Methodik [1922].

⁶⁾ Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{CH}_3\text{.CO})_3$ 216.

Der Versuch, das Mol.-Gewicht nach der Campher-Methode von Rast festzustellen, war erfolglos, da beim Zusammenschmelzen, welches bei höherer Temperatur eintritt, Schwarzfärbung infolge Zersetzung stattfand. Dem dennoch nach dieser Methode bestimmten Mol.-Gewicht von 2351 kann jedenfalls keine reale Bedeutung zugeschrieben werden (Depr. 1.65° bei 0.0388 g Substanz und 0.3950 g Campher).

Auf Grund der angeführten Molgew.-Bestimmungen müssen die Individualgruppen in unseren Präparaten dem Mol.-Werte 288, somit der einfachen Formel $C_6H_7O_5(CH_3.CO)_3$ entsprechen. Selbstverständlich konnte die Differenz zwischen Hexose- und beigemengten Pentose-Gruppen wegen der nur geringen Menge der letzteren keinen entscheidenden Einfluß auf die Resultate der Analysen-Zahlen ausüben.

Zur Regeneration des ursprünglichen Kohlehydrats wurden die Acetylverbindungen der drei Fraktionen durch mehrtägiges Stehenlassen bei Zimmer-Temperatur mit 0.5-n. alkohol. Kalilauge verseift. Die Resultate der Untersuchung der regenerierten Körper sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V: Regeneriertes Kohlehydrat.

	Kali-Gehalt %	% C ⁷⁾	% H ⁷⁾	$[\alpha]_D$ in 4-proz. NaOH ⁷⁾
I.	3.14	44.85	5.97	+232.2
II.	5.60	44.74	5.89	+232
III.	—	44.78	6.81	92.7
Berechnet für $C_6H_{10}O_5$	—	44.44	6.17	—

I. 0.0285 g Stbst. nach H_2SO_4 -Behandlung der Asche: 0.0020 g K_2SO_4 . — 3.154 mg Stbst.: 5.187 mg CO_2 , 1.169 mg H_2O . — $[\alpha]_D = +2.65^\circ \times 100/2.2 \times 0.5188$.

II. 0.0138 g Stbst. nach H_2SO_4 -Behandlung der Asche: 0.00172 g K_2SO_4 . — 2.593 mg Stbst.: 4.254 mg CO_2 , 1.376 mg H_2O . — $[\alpha]_D = +2.92^\circ \times 100/2.2 \times 0.5720$.

III. 2.643 mg Stbst.: 4.340 mg CO_2 , 1.622 mg H_2O . — $[\alpha]_D = +0.48^\circ \times 100/2.2 \times 0.2352$.

57. Arnold K. Balls und Franz Köhler: Über eine neue proteolytische Wirkung von Darmschleimhaut-Auszügen.

[Aus d. Institut für Biochemie d. Deutsch. Techn. Hochschule in Prag.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1930.)

Vor kurzem haben A. K. Balls und F. Köhler¹⁾ über die Reaktionsweise der Dipeptidase und Amino-Polypeptidase aus Darm-Schleimhaut berichtet. Es konnte gezeigt werden, daß sowohl die Amino-Gruppe, wie auch die Imino-Gruppe des Peptids, mit den ereptischen Enzymen reagiert. Auszüge aus Darm-Schleimhaut zeigen indes hydrolytische Wirkung auch auf peptid-ähnliche Körper, die keine freie Amino- bzw. Carboxyl-Gruppe tragen; Chloracetyl-*o*-nitranilin z. B. wird von diesem Ferment-Präparat gespalten. Diese neu beobachtete Enzym-Wirkung stellt sich außer-

⁷⁾ Asche-frei berechnet.

¹⁾ A. K. Balls u. F. Köhler, B. 64, 34 [1931].