

wird im Vakuum eingedampft, der sirupöse Rückstand wird unter Kühlung mit reinem 10-proz. Ammoniak übergossen, wobei lebhaftere Reaktion erfolgt. Die in Wasser schwer lösliche Verbindung wird abgesaugt und bei 80° im Vakuum getrocknet.

2.292 mg Subst.: 0.350 ccm N (11°, 772 mm).

$C_{12}H_{11}N_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (227.1) Ber. N 18.51. Gef. N 18.64.

Die Verbindung sintert bei ca. 180° zu einer dunklen Masse zusammen; sie löst sich leicht in Alkohol.

Der Methyl ester des Äthenyl-tryptophans bildet sich beim Stehen der feingepulverten Substanz mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung. Der Ester ist in Äther löslich; er krystallisiert nicht, gibt auch keine krystallisierten Salze mit Gold- und Platinchlorwasserstoffsäure.

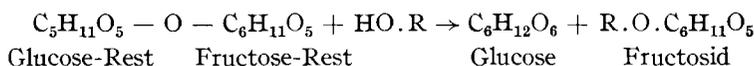
Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für Mittel, die zur Durchführung der Arbeit benötigt wurden.

230. Endre Berner: Über die Alkohololyse des Rohrzuckers (I. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie, Norges Tekniske Høiskole, Trondheim.]
(Eingegangen am 1. Juli 1933.)

Während der letzten Zeit habe ich in einigen Abhandlungen gezeigt, daß der durch Erhitzen von Polysacchariden mit Alkoholen eintretende Abbau in einer Alkohololyse besteht. Bisher sind die Ergebnisse nur für Lichenin¹⁾ und Inulin²⁾ erschienen; die Untersuchungen über Stärke und Glykogen werden demnächst veröffentlicht. Die Alkohololyse verläuft beim Inulin besonders leicht, was sicherlich mit der Natur des Inulins als Derivat der labilen Fructo-furanose (γ -Fructose) in Zusammenhang steht.

Um die Alkohololyse näher studieren zu können, wurde der Rohrzucker als Modell-Substanz gewählt. In diesem Kohlenhydrat sind zwei glykosidische Bindungen enthalten, die eine zwischen dem Glucose-Rest und dem Sauerstoffatom und die andere zwischen dem in der Furanose-Form vorliegenden Fructose-Rest und dem Sauerstoffatom. Ich nehme nun an, daß die letztere Bindung wegen ihrer Anknüpfung an die reaktive Fructose-Form lockerer ist als diejenige zwischen Glucose-Rest und Sauerstoffatom, und daß sie aus diesem Grunde bei der Alkohololyse angegriffen wird. Da das extra-radikale Wasserstoffatom des Alkohols nur an das Sauerstoffatom gebunden werden kann, muß unter der obigen Voraussetzung der Alkohol-Rest an den Fructose-Rest angelagert werden. Es würden also bei der Alkohololyse des Rohrzuckers freie Glucose und Fructosid entstehen, entsprechend folgendem Schema:



¹⁾ A. 500, 52 [1932].

²⁾ Det Kongelige Norske Videnskabers Selskab, Forhandling, Bd. V, Nr. 43 [1932] und A. (im Druck), Juli-August 1933.

Meine Versuche haben diese Auffassung von dem Verlauf der Alkohololyse bestätigt. Beim Erhitzen von Rohrzucker mit der 10-fachen Menge Methylalkohol auf 150–155° wird im Laufe von 8–10 Stdn. ungefähr die Hälfte des Zuckers umgesetzt. Die einzigen dabei entstehenden Reaktionsprodukte sind freie Glucose und rechtsdrehendes Methyl-fructofuranosid (γ -Methylfructosid) mit einer spez. Drehung von mindestens +54°.

Es ist nicht vorteilhaft, die Alkohololyse durch Erhöhung der Temperatur oder Ausdehnung der Zeit wesentlich weiter als bis zur halben Umsetzung zu treiben, da das zuerst entstandene, stark rechtsdrehende Furanosid dabei teilweise umgelagert wird, was man an einem kleineren Drehungswert des isolierten Produktes erkennt. Auch die Oberfläche der benutzten Einschmelzröhren ist für das Drehungsvermögen des Fructosids maßgebend. Der Alkali-Gehalt des Glases scheint nämlich notwendig zu sein, um die Umlagerung des primär entstandenen Fructosids zu verhindern. Gewöhnlich wurden neue Röhren aus Jenaer Durobaxglas benutzt, die nur mit heißem Wasser und Alkohol gewaschen waren. Ein paar Mal benutzte ich aber Röhren, die mittels Chromschwefelsäure und nachfolgendem Dämpfen gereinigt waren; das Fructosid war dann von besonders schwacher Rechtsdrehung (+22°). Daß der Alkali-Gehalt des Glases wirklich das stabilisierende Agens ist, zeigte ein Versuch bei dem ein wenig Glaspulver zugesetzt wurde. Trotzdem das Rohr zuvor mit Chromschwefelsäure gereinigt war, besaß das erhaltene Fructosid eine Drehung von +40°.

Das Feststellen des Verlaufes der Alkohololyse geschah durch Bestimmung der Mengen von reduzierendem Zucker und von Aldose nach Willstätter und Schudel. Da beide Bestimmungen denselben Gehalt an Zucker ergaben, kann keine freie Fructose vorliegen. Die Aldose-Bestimmung gab jedoch ein wenig höhere Werte als die Kupfer-Methode; dies dürfte aber von einer Einwirkung der alkalischen Jod-Lösung auf das Furanosid herrühren.

Die Gewinnung des Methyl-furanosids gestaltet sich sehr einfach, nämlich durch wiederholtes Schütteln der von Methylalkohol befreiten Reaktionsprodukte mit Essigester, in der sich nur das Methyl-furanosid löst. Die Alkohololyse des Rohrzuckers stellt daher eine bequeme Methode zur Darstellung der sonst schwer zu erhaltenden Fructo-furanoside dar.

Die Identifizierung des Furanosids geschah durch vollständige Methylierung, wobei ein Tetramethyl-methylfructosid erhalten wurde, das durch Hydrolyse die zugehörige Tetramethyl-fructose mit der Enddrehung +30.2° lieferte. Die Eigenschaften der beiden Methyl-derivate stimmen mit denjenigen überein, die in der Literatur für 1.3.4.6-Tetramethyl-methylfructosid und 1.3.4.6-Tetramethyl-fructose angegeben sind, und die ich für aus Inulin hergestellte Präparate gefunden habe. Die Tetramethyl-fructose wurde außerdem nach Haworth und Mitarbeitern in das ω -Methoxy-5-methyl-furfurol übergeführt, dessen krystallinisches Semicarbazon den Schmp. 165–166° hatte. Aus diesen Reaktionen geht mit Sicherheit hervor, daß das bei der Alkohololyse entstandene Fructosid ein Methyl-fructofuranosid darstellt, und da es stärker nach rechts dreht als die früher bekannten Präparate dieses Fructosids, die offenbar die beiden stereoisomeren Formen enthalten, muß es nach der Regel von Hudson als α -Methyl-fructofuranosid bezeichnet werden. Unter der Voraussetzung, daß dieses Fructosid bei der Alkohololyse ohne Waldensche Umkehrung entstanden ist, kommt ihm dieselbe Konfiguration wie dem Fructose-

Rest im Rohrzucker-Molekül zu. Die im Rohrzucker vorliegende Fructose-Modifikation, die nach Hudson³⁾ die Drehung $+17^{\circ}$ besitzt, ist, daher als α -Fructo-furanose zu bezeichnen, und der Rohrzucker selbst ist folglich ein α -Furanosid.

Auch W. N. Haworth und J. Law⁴⁾ kamen zu dem Resultat, daß die Fructose-Komponente im Rohrzucker eine α -Form ist, und die späteren Untersuchungen von W. T. J. Morgan⁵⁾ über die Spaltung der Methylsilde der Fructose-Diphosphorsäuren mittels Saccharase führen zu demselben Ergebnis. H. H. Schlubach und G. Rauchalles⁶⁾ schlossen dagegen aus Versuchen über die enzymatische Spaltung von Methyl-furanosid und Rohrzucker auf die β -Konfiguration der Fructose-Komponente im Rohrzucker. Aus ihren Messungen berechneten sie die Drehung des durch Invertin gespaltenen Anteils des Methyl-furanosids zu -17° , und dieses β -Furanosid entspricht nach ihrer Auffassung der im Rohrzucker vorkommenden Fructose mit $+17^{\circ}$. Zu dem stark rechtsdrehenden α -Furanosid gehört daher nach dieser Annahme eine α -Furanose mit größerer positiver Drehung als $+17^{\circ}$.

Werden die Drehungs-Werte der Glucose-Pyranoside und -Furanoside zu einem Vergleich herbeigezogen, so scheinen diese nicht für das von Schlubach und Rauchalles erreichte Resultat zu sprechen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	α	β	$\alpha-\beta$
Methyl-gluco-pyranoside	$+159^{\circ}$	-34°	193°
Methyl-gluco-furanoside ⁷⁾	$+118^{\circ}$	(-77°)	195°
Äthyl-gluco-pyranoside	$+151^{\circ}$	-33°	184°
Äthyl-gluco-furanoside	$+98^{\circ}$	-86°	184°
Methyl-fructo-pyranoside	$+47^{\circ}$	-172°	219°
Methyl-fructo-furanoside	(Min.-Wert $+54^{\circ}$)	—	—

Wenn auch die Drehungs-Verhältnisse bei den Fructosiden mit denjenigen bei den Glucosiden nur der Größenordnung nach verglichen werden dürfen, so tritt doch deutlich hervor, daß das β -Methyl-furanosid eine viel größere Linksdrehung als die von Schlubach und Rauchalles berechnete haben muß, und daß die β -Furanose daher nicht mit der im Rohrzucker vorkommenden Fructose identisch sein kann. Die β -Furanose ist aller Wahrscheinlichkeit nach linksdrehend.

Orientierende Versuche haben gezeigt, daß auch methylierter Rohrzucker glatt alkoholysiert wird. Die nähere Untersuchung dieser Reaktion, sowie die Alkohololyse von Rohrzucker und anderen Kohlenhydraten wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Rohrzucker und Methylalkohol.

5 g gepulverter Rohrzucker und 60 ml wasser-freier Methylalkohol wurden in einem Einschmelzrohr aus Durobaxglas, das mit Stickstoff gefüllt

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 655 [1909].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **109**, 1314 [1916].

⁵⁾ H. Pringsheim, Die Polysaccharide, III. Aufl., S. 42.

⁶⁾ B. **58**, 1842 [1925].

⁷⁾ W. N. Haworth, C. R. Porter und A. C. Wayne, Journ. chem. Soc. London **1932**, 2254.

war, 11 Stdn. im beweglichen Ofen auf 140–150° erhitzt. Die entstandene klare, fast farblose Lösung, die im 2-dm-Rohr $\alpha_D = +8.75^\circ$ zeigte, wurde im Vakuum-Exsiccator über Calciumchlorid bis zum Sirup (Gewicht 6.3 g) eingengt.

1.074 g Sirup wurden durch Lösen in Wasser und Destillation in Vakuum vom Methylalkohol befreit und dann auf 50 ml verdünnt. In 10 ml wurden die Zucker-Bestimmungen ausgeführt:

In 10 ml nach Kjeldahl: 0.1132 g Cu = 0.0531 g red. Zucker. — In 10 ml nach Willstätter und Schudel: 6.33 ml n_{10} -Jod-Lösung = 0.0570 g Aldose.

Hieraus berechnen sich die gesamten Mengen im Sirup zu 1.56 g red. Zucker und 1.67 g Aldose.

Der Sirup wurde nun, nach Zusatz von 5 ml Wasser, 2-mal mit Essigester (jedesmal 150 ml) geschüttelt. Erhalten 0.8 g Methyl-furanosid, das durch mehrstündiges Erhitzen in Hochvakuum auf 78° von Lösungsmitteln befreit wurde.

0.1860 g Sbst.: 0.2289 g AgJ, $\text{CH}_3\text{O} = 16.3\%$, ber. 15.98%.

$[\alpha]_D^{20} = +54.3^\circ$ (Wasser, $c = 2$).

Bei späteren Versuchen wurde energischer mit Essigester extrahiert, wodurch sich die Ausbeute an Furanosid erhöhte; z. B. ergaben 25 g Rohrzucker, verteilt auf 4 Röhren, 10.8 g Methyl-furanosid mit $[\alpha]_D = +22^\circ$. Die Ursache dieser niedrigen Drehung war, wie schon oben erwähnt, die Reinigung der Röhren mit Chromschwefelsäure und das nachfolgende Dämpfen, wodurch der als Stabilisator wirkende Alkali-Gehalt der Glasoberfläche entfernt wurde. Wenn eine derselben Röhren nachher unter Zusatz von 10 mg Glaspulver benutzt wurde, hatte das isolierte Fructosid das Drehungsvermögen $+40^\circ$. Bei einem anderen Versuch, bei welchem ganz neue Röhren benutzt wurden, war die Drehung des Fructosids $+47.7^\circ$.

Methylierung des Methyl-furanosids.

2.7 g Furanosid mit $[\alpha]_D = +43.7^\circ$, in 10 ml Wasser gelöst, wurden nach den Angaben von Haworth und Mitarbeitern mit 20 g (15 ml) Dimethylsulfat und 35 ml 30-proz. Natronlauge methyliert. Die Temperatur wurde anfangs bei 35° gehalten und nach dem Zutropfen von $\frac{1}{5}$ der Reagenzien auf 60° erhöht. Nach Abkühlen auf 35° wurde wieder $\frac{1}{5}$ zuge-tropft usw. Zuletzt wurde kurze Zeit auf 100° erhitzt. Das mit Chloroform extrahierte Tetramethyl-methylfuranosid (2.5 g) destillierte bei 0.03 mm und 84° (Bad-Temp. 100°) als wasserhelle Flüssigkeit über.

$n_D^{20} = 1.4428$; $[\alpha]_D^{20} = +74.2^\circ$ (Wasser, $c = 2$). — 0.0806 g Sbst.: 0.3582 g AgJ, $\text{CH}_3\text{O} = 58.7\%$, ber. 62.00%.

Für das bei der Alkoholyse des Inulins erhaltene methylierte Furanosid fand ich⁸⁾:

$\text{Sdp}_{0.04-0.05} 85^\circ$; $n_D^{20} = 1.4423$; $[\alpha]_D^{20} = +76.3^\circ$, $\text{CH}_3\text{O} = 61.2\%$

Haworth und Mitchell⁹⁾ geben für 1,3,4,6-Tetramethyl-methyl-fructosid folgende Werte an:

$\text{Sdp}_{13} 137-139^\circ$; $n_D = 1.4461$; $[\alpha]_D = +44.8^\circ$ (Wasser), $\text{CH}_3\text{O} = 59.9\%$.

⁸⁾ A. (im Druck), Juli-August 1933.

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **123**, 308 [1923].

Das Tetramethyl-methylfuranosid wurde durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit 1-proz. Salzsäure auf 95° hydrolysiert. Die entstandene Tetramethylfructose, die unter 0.04 mm Druck bei 93° siedete und in Wasser die Enddrehung $+30.2^{\circ}$ zeigte, wurde zur Überführung in ω -Methoxy-5-methylfurfuro 2 Stdn. mit dem doppelten Gewicht 8-proz. Salzsäure in siedendem Wasser erhitzt. Das Furfuro 1-Derivat wurde in Chloroform aufgenommen und nach Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum destilliert. Die bei 0.05 mm von 50 – 80° siedende Fraktion ergab nach Zusatz von Semicarbazid-Hydrochlorid und Kaliumacetat ein krystallinisches Semicarbazon, das bei 165 – 166° schmolz. Haworth, Hirst und Nicholson¹⁰⁾ geben den Schmp. 166 – 167° an.

**231. Yasuhiko Asahina, Masa-iti Yanagita,
Teruo Hirakata und Mitio Ida: Untersuchungen über Flechten-
stoffe, XXVIII. Mitteil.: Über das Vorkommen von Stictinsäure in
verschiedenen Flechten.**

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]
(Eingegangen am 5. Juli 1933.)

Bei der chemischen Untersuchung der Stereocaulon-Arten ist Zopf¹⁾ wiederholt einer Säure begegnet, die er anfänglich für Psoromsäure hielt. Später erkannte er die Verschiedenheit beider Substanzen und nannte den Stereocaulon-Bestandteil Pseudo-psoromsäure. Er gab ihm die Zusammensetzung $C_{30}H_{24}O_{14}$ und stellte ein bei 234° schmelzendes Acetat dar. Dagegen nannte Hesse²⁾ dieselbe Säure Stereocaulonsäure und änderte ihre Bruttoformel in $C_{19}H_{14}O_9$ um. Der %-Gehalt an C und H ist bei beiden Formeln fast gleich.

Von den zahlreichen Stereocaulon-Arten, die in Japan vorkommen, haben wir zunächst zwei: Stereocaulon nabewariense A. Zahlbruckner und Stereocaulon japonicum Th. Fr. in den Kreis der Untersuchung gezogen. In beiden Pflanzen fanden wir, neben Atranorin, auch eine Säure, die dieselben physikalischen Eigenschaften und die gleiche Zusammensetzung wie die Pseudo-psoromsäure besaß. Außerdem enthielt Stereocaulon japonicum noch einen dritten Bestandteil, den wir mit der Lobarsäure (Stereocaulsäure von Hesse) identifizieren konnten; hierüber beabsichtigen wir in einem besonderen Kapitel eingehender zu berichten.

Bei näherer Untersuchung der sog. Pseudo-psoromsäure haben wir bald erkannt, daß diese mit der Stictinsäure³⁾ identisch ist. Da man früher scharf definierte Derivate der betreffenden Säuren nicht kannte, war es unmöglich, sie mit einander zu vergleichen. Ausschlaggebend ist aber die Bildung des Reduktionsproduktes $C_{19}H_{16}O_8$ und seines Methylderivats, die zu den Salazinsäure-Verbindungen führt. Auch lassen sich die Acetyl-derivate bequem zum Identifizieren verwenden. Beim Behandeln mit Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure entsteht aus

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London **1927**, 1519. ¹⁾ A. **288**, 59–61, **295**, 233.

²⁾ Die Flechtenstoffe, Biochem. Handlexikon, VII, 103; Journ. prakt. Chem. [2] **62**, 443.

³⁾ XXV. Mitteil.: B. **66**, 943 [1933].