

den Eiweißanteil bedingte Eigenfärbung die Farbtöne in den beiden Gesichtshälften des Colorimeters verschieden erscheinen läßt, so daß die Farbtintensitäten visuell nur sehr schwer zu vergleichen sind. Diesem Übelstand begegnet man durch Anwendung der Kompensationsmethode^{6,7)}.

Umsatz von 1-Fluor-*d*-glucose mit Proteinen

Im allgemeinen wurde folgendermaßen verfahren: Je 250 bzw. 500 mg Eiweiß werden mit der gleichen bis vierfachen Menge 1-Fluor-glucose in 20 bzw. 30 ccm Wasser unter wechselnden Zeit- und Temperaturbedingungen i. Ggw. von Natriumhydrogencarbonat als Puffer umgesetzt. Anschließend werden der Überschuß an Fluorglucose, durch Verseifung entstandene Glucose und die anorganischen Ionen durch Dialyse im Schnell-dialysator entfernt (2 Tage gegen fließendes Leitungswasser u. 1 Tag gegen fließendes dest. Wasser). Danach wird das Umsetzungsprodukt durch Ausfällen bzw. durch Verdampfen des Lösungsmittels isoliert, gewaschen und nach Trocknen i. Vak. bei Zimmertemperatur der Kohlenhydratbestimmung unterworfen.

Kondensation von 1-Fluor-*d*-glucose mit Gelatine: Die Einzelheiten der Versuchsbedingungen und die Ergebnisse sind aus folgender Tafel 2 zu ersehen:

Tafel 2. Kondensation von 1-Fluor-*d*-glucose mit Gelatine

Gelatine (Hollborn)	1-Fluor- glucose	Reaktions-		Kohlenhydrat-Gehalt		Zunahme des Kohlen- hydrat-Geh.
		Dauer	Tempera- tur	nach der Kupplung	vor der Kupplung	
500 mg	500 mg	24 Stdn.	40° C	1.6%	0.9%	0.7%
500 mg	900 mg	5 Tge.	Zimm.T.	0.9%	0.9%	—
250 mg	500 mg	3 Tge.	40° C	1.6%	0.9%	0.7%

Kondensation von 1-Fluor-*d*-glucose mit Rinder-Serum-albumin: 250 mg Rinder-Serum-albumin (Behring; Kohlenhydrat-Geh. 0.05%) werden mit 1 g 1-Fluor-glucose 3 Tage bei Brutschranktemperatur unter den oben angegebenen Bedingungen umgesetzt (Gesamtvolumen 40 ccm). Das Reaktionsprodukt ist ein amorphes farbloses Pulver und zeigt eine Zunahme des Kohlenhydrat-Gehalts von 1.0%.

Kondensation von 1-Fluor-*d*-glucose mit Zein: 250 mg Zein werden in warmem 90-proz. Methanol gelöst und mit einer methanol. Lösung von 1 g 1-Fluor-*d*-glucose versetzt. Nach dreitäg. Verweilen im Brutschrank bei 40° wird die Lösung gegen Wasser dialysiert, wobei das Zein bereits nach kurzer Zeit ausfällt; umgefällt wird aus Methanol mit Wasser. Das Reaktionsprodukt hat einen Kohlenhydrat-Gehalt von 1.1% (Zein 0.4%); Zunahme also 0.7%.

30. Fritz Micheel und Almuth Klemer: *N*-Glucoside von Aminosäuren

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster/Westf.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1950)

Die Darstellung von *N*-Glykosiden der α -Aminosäuren gelingt durch Umsatz von 1-Fluor-*d*-glucose mit den Aminosäuren in wäßriger Lösung bei p_H 7–8.

Die in der vorstehenden Mitteilung¹⁾ beschriebene Kondensation von 1-Fluor-*d*-glucose mit Proteinen ließ es wünschenswert erscheinen, die gleiche Reaktion mit freien Aminosäuren vorzunehmen. Da den *N*-Glykosiden von

⁶⁾ K. Bürker, Angew. Chemie **36**, 427 [1923].

⁷⁾ G. Kortüm, Colorimetrie und Spektralphotometrie, Berlin 1948.

¹⁾ F. Micheel u. E. Dinkloh, vorstehende Mitteil., B. **84**, 210 [1951].

Aminosäuren biologisches Interesse zukommt, wurden von verschiedenen Seiten wiederholt Versuche zu ihrer Darstellung durchgeführt²⁾. In einigen Fällen wurden dabei wohldefinierte Glykoside von Estern und Amidn der Aminosäuren erhalten. Euler und Zeile stellten durch Einwirkung von Glucose auf Glykokoll-äthylester bei Gegenwart von aktiviertem Aluminium den *N*-Glucosido-glykokollester und durch Zusammenschmelzen von α -Aceto-brom-glucose oder 2.3.4.6-Tetraacetyl-glucose mit Glycylglycin-äthylester einen Tetraacetyl-*N*-glucosido-glycylglycinester her. Die Darstellung der freien *N*-Glykoside durch Verseifung der Ester- bzw. Acetoxygruppen stieß auf Schwierigkeiten. K. Maurer³⁾ stellte aus Acetohalogenzuckern und Estern von Aminosäuren und Dipeptiden mehrere acetylierte *N*-Glykoside dieser Verbindungen her. Auch hier stieß die Verseifung der Acetoxy-, Ester- bzw. Amidgruppen auf große Schwierigkeiten, da bei Versuchen zur Verseifung der Essigsäurereste ebenfalls im wesentlichen eine tiefgehende Veränderung des gesamten Moleküls erfolgte; nur beim Sarkosin-Derivate gelang die Darstellung des freien Amides.

Wir fanden, daß die Kondensation von freien Aminosäuren mit 1-Fluor-*d*-glucose ganz allgemein zur Darstellung der Verbindungen dieser lange gesuchten Stoffklasse geeignet ist. Die *N*-Glykoside wurden bisher als Natriumsalze isoliert. Die Reaktion selbst findet in wäßriger Lösung bei einem pH-Werte von 7–8 statt, wobei wegen der Empfindlichkeit der Kondensationsprodukte gegenüber Säure oder Alkali sorgfältig auf die Einhaltung dieses Milieus durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat geachtet werden muß. Unter diesen Bedingungen verläuft die Bildung des *N*-Glykosides schneller als die Hydrolyse der 1-Fluor-*d*-glucose. Wir beschreiben im folgenden die Natriumsalze des *N*-Glucosido-glykokolls, des *N*-Glucosido-*d*,*l*-alanins, des *N*-Glucosido-*d*,*l*-sarkosins und des *N*-Glucosido-*d*,*l*-serins, die bisher als nicht kristalline, farblose Pulver erhalten wurden. Sie lassen sich infolge ihrer guten Löslichkeit in absol. Methanol von durch Verseifung entstandener Glucose und nicht umgesetztem Glykokoll abtrennen und reinigen. Ihre Identifizierung erfolgte durch Elementaranalyse, Natrium- und Kohlenhydrat-Bestimmung und durch den Drehwert. Ihre Acidität ist größer als die der angewandten Aminosäuren. Letztere bilden bei pH 7–8 keine stöchiometrisch zusammengesetzten Natriumsalze.

Es war weiterhin mit Rücksicht auf die Kondensation der Proteine mit 1-Fluor-*d*-glucose¹⁾ von besonderem Interesse, das Verhalten von Lysin bei dieser Reaktion zu untersuchen. Dabei zeigte sich, daß das Lysin (als Carbonat) unter den bei den anderen Aminosäuren angewandten Bedingungen nur ein Mono-*N*-glucosid bildet, auch wenn ein großer Überschuß von 1-Fluor-*d*-glucose zur Einwirkung gebracht wird. Da die α -Aminogruppe des Lysins bei Acylierungen⁴⁾ eine größere Reaktionsfähigkeit als die ϵ -Aminogruppe zeigt, könnte mit Rücksicht auf die Reaktionsfreudigkeit der anderen α -Amino-

¹⁾ Übersicht über die Literatur: H. v. Euler u. E. Brunius, A. 467, 201 [1928]; v. Euler u. K. Zeile, A. 487, 163 [1931].

²⁾ K. Maurer u. B. Schiedt, B. 59, 827 [1926]; Ztschr. physiol. Chem. 206, 125 [1932]. ³⁾ J. I. Kolb u. G. Toennies, Journ. biol. Chem. 144, 193–201 [194 2].

säuren vermutet werden, daß auch in diesem Falle die α -Aminogruppe reagiert hat. Es lassen sich jedoch noch keine befriedigenden Vorstellungen darüber gewinnen, weshalb die zweite Aminogruppe des Lysins nicht reagiert. Wir werden hierauf zurückkommen, sobald weitere Versuche über andere Aminosäuren und verwandte Verbindungen, die z. Tl. noch nicht abgeschlossen sind, eine umfassendere Auswertung gestatten.

Die beschriebenen *N-Glucoside* der Aminosäuren sind bei pH 7–8 recht beständig; im stärker alkalischen oder im sauren Gebiete tritt jedoch schnell Hydrolyse ein. Fehlingsche Lösung wird reduziert. Der Drehwert angesäuerter Lösungen der Glucoside der opt. inaktiven Aminosäuren erreicht bald den Wert der bei der Hydrolyse freiwerdenden *d-Glucose*.

Wir danken der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung von Mitteln für diese Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Natriumsalz des *N-Glucosido-glykokolls*: 500 mg 1-Fluor-*d-glucose*⁵⁾ und etwas mehr als die äquiv. Menge Glykokoll werden in 25 ccm Wasser gelöst und die Lösung 1 Tag bei Zimmertemperatur und anschließend 3 Tage im Brutschrank (36–39°) aufbewahrt. Der pH -Wert der Lösung wird durch Zugabe kleiner Mengen Natriumhydrogencarbonat bei 7–8 gehalten. Sodann wird i. Vak. zur Trockne gedampft und der Rückstand mit 20 ccm absol. Methanol extrahiert. Das Reaktionsprodukt wird mit absol. Äther gefällt und der Niederschlag nach dem Abzentrifugieren mehrmals aus Methanol mit Äther gefällt. Ausb. an Endprodukt 180 mg (25% d.Th.) einer amorphen, farblosen Substanz; $[\alpha]_D^{20}$: +15.4° in Wasser.

$C_8H_{14}O_7NNa$ (259.2) Ber. C 37.07 H 5.44 N 5.40 Na 8.87 Kohlenhydrat 69.5

(ber. als Glucose $C_6H_{12}O_6$)

Gef. C 36.86 H 6.28 N 5.80 Na 8.18 Kohlenhydrat 68.9⁶⁾

Die spez. Drehung stieg in schwach saurer wäBr. Lösung auf $[\alpha]_D^{20}$: +32.9°; aus dem entsprechenden Glucosegehalt berechnet sich $[\alpha]_D^{20}$: +33.8°.

Natriumsalz des *N-Glucosido-d,l-alanins*: Die Darstellung dieses Stoffes erfolgte analog der der vorstehend beschriebenen Verbindung aus 500 mg 1-Fluor-*d-glucose* und 300 mg *d,l-Alanin*. Die Reinigung wurde durch Zugabe eines Gemisches von Isopropanol-Äthanol (2 : 1) zur methanol. Lösung und sodann mehrfache Umfällung aus Äthanol-Äther und Methanol-Äther vorgenommen. Amorphes, weißes Pulver; 175 mg (23% d.Th.) an Endprodukt; $[\alpha]_D^{20}$: +16.1° in Wasser.

$C_9H_{16}O_7NNa$ (273.2) Ber. C 39.57 H 5.90 N 5.13 Na 8.42 Kohlenhydrat 65.9

Gef. C 40.84 H 7.58 N 5.23 Na 8.00 Kohlenhydrat 67.1

Natriumsalz des *N-Glucosido-d,l-sarkosins*: 500 mg 1-Fluor-*d-glucose* und 275 mg Sarkosin werden in 30 ccm Wasser in der oben beschriebenen Art kondensiert und das Reaktionsprodukt in gleicher Weise isoliert. Ausb. 250 mg (33% d.Th.) an Endprodukt; $[\alpha]_D^{20}$: +24.9° in Wasser.

$C_9H_{16}O_7NNa$ (273.2) Ber. C 39.57 H 5.90 N 5.13 Na 8.42 Kohlenhydrat 65.9

Gef. C 39.39 H 6.63 N 5.30 Na 7.78 Kohlenhydrat 65.2

Bei der Berechnung des Analysenergebnisses mußte $\frac{1}{2}$ C-Atom zu der gefundenen CO_2 -Menge zugerechnet werden, da nicht unter Zusatz von Natriumbichromat verbrannt wurde, also ein Rückstand von Natriumcarbonat blieb.

Die spezifische Drehung ging in schwach saurer Lösung auf +33.10°; aus dem Glucosegehalt berechnet sich +32.20°.

⁵⁾ B. Helferich u. R. Gootz, B. 62, 2505 [1929].

⁶⁾ Die Kohlenhydrat-Bestimmung erfolgte nach der von M. Sørensen u. G. Haugaard modifizierten Orinmethode (Biochem. Ztschr. 260, 247 [1933]).

Natriumsalz des *N*-Glucosido-*d,l*-serins: *d,l*-Serin wird analog den übrigen Aminosäuren mit 1-Fluor-*d*-glucose umgesetzt und das *N*-Glucosid gewonnen. Auch mit einem größeren Überschuß von Fluorglucose entsteht kein *O*-Glucosid.

$C_9H_{15}O_8NNa$ (288.2) Ber. C 37.51 H 5.25 N 4.86 Na 7.98 Kohlenhydrat 62.5
Gef. C 37.15 H 5.27 N 4.88 Na 7.51 Kohlenhydrat 60.0

Natriumsalz des α -*N*-Glucosido-*l*-lysins: Dieser Stoff wurde in der gleichen Art wie oben aus 500 mg 1-Fluor-*d*-glucose und 285 mg *l*-Lysin carbonat dargestellt und gereinigt. Ausb. an Endprodukt 110 mg (24% d.Th.) eines amorphen, farblosen Pulvers.

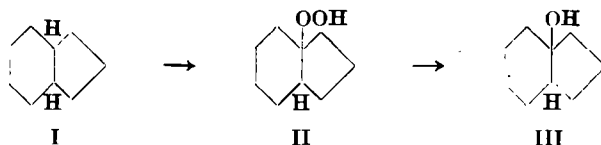
$C_{12}H_{23}O_7N_2Na$ (330.3) Ber. C 43.63 H 7.02 N 8.48 Na 6.96 Kohlenhydrat 54.5
Gef. C 41.38 H 6.75 N 8.55 Na 5.61 Kohlenhydrat 55.9

31. Rudolf Criegee und Helene Zogel: Über ein Peroxyd des Hydrindans und seine Umwandlungen

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe]
(Eingegangen am 17. Oktober 1950)

Hydrindan gibt ähnlich dem Dekalin bei der Autoxydation ein tertiäres Hydroperoxyd, das sich zu Hydrindanol-(8) hydrieren und zu einem Cyclononanolon isomerisieren läßt.

Vor einigen Jahren wurde die Autoxydation des Dekalins beschrieben¹⁾. Das dabei entstehende Dekalinperoxyd ließ sich auf einem theoretisch interessanten Wege in ein Derivat des Cyclodecans umwandeln²⁾. Es lag nahe, die gleichen Reaktionen auf das Hydrindan (I) zu übertragen, um auf diesem Wege zu dem System des Cyclononans zu gelangen.



Hydrindan, das durch katalytische Hydrierung von Inden verhältnismäßig leicht zugänglich ist³⁾, nimmt bei 105° lebhaft Sauerstoff auf und liefert dabei ein Gemisch von verschiedenen Hydroperoxyden. Diese lassen sich durch Behandlung mit Natronlauge in nicht näher untersuchte saure und in neutrale Hydroperoxyde trennen. Diese letztgenannten konnten in 90% Reinheit gewonnen, aber nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Unterwirft man die neutralen Hydroperoxyde einer katalytischen Hydrierung, so erhält man als Hauptprodukt ein kristallisiertes Hydrindanol vom Schmp. 51–52°. Daß es sich bei diesem um ein (tertiäres) Hydrindanol-(8) (III) handelt, folgt aus der Bildung eines beständigen Chromsäureesters. Vermut-

¹⁾ R. Criegee, B. 77, 22 [1944].

²⁾ R. Criegee, B. 77, 722 [1944]; A. 560, 127 [1948].

³⁾ Wir sind den Farbwerken Höchst, insbesondere Herrn. Dr. Horn, für die Durchführung dieser Hydrierung zu großem Dank verpflichtet.