

Silicat die Hygroskopizität weitergehend steigert und diese dann erst oberhalb von 1400 °C verschwindet. Es ist zu vermuten, daß Natrium-Ionen eine ähnliche ausgeprägte Stabilisierung des Zustandes bedingen, wie sie von Kordes*) bereits am System γ -Tonerde-Lithium-Oxyd beschrieben worden ist.

Um reproduzierbare und exakte Analysenwerte bei der Bestimmung des Glühverlustes von Aluminiumoxyden und technischen Tonerdehydraten zu erhalten, muß man also die Substanz mindestens 3 h bei 1400 °C in keramischen Tiegeln verglühen, besser aber, 1 h die Temperatur bei 1500 °C halten.

Eingeg. am 31. Januar 1955 [Z 153]

Die Struktur einiger Schwammnucleoside

Von Prof. Dr. WERNER BERGMANN^{1, 2)} und
Dr. DEREK F. BURKE

Aus dem Chemischen Institut der Yale Universität,
New Haven, Conn.

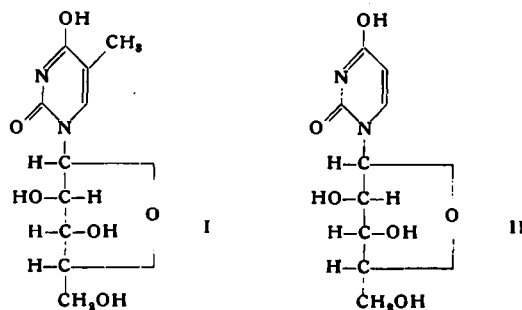
Vor einigen Jahren gelang es uns, aus dem Meeresschwamm *Cryptothelia crypta* eine Mischung von Nucleosiden unbekannter Struktur zu isolieren³⁾. Eines, welches wir Spongothymidin genannt haben, läßt sich in besonders guter Ausbeute und schön kristallisiert erhalten. Durch Hydrolyse zum Thymin, Bildung eines Tribenzoates und Oxydation mit Perjodsäure konnte die Struktur als die eines Thymin-pentafuranosids festgelegt werden. Es gelang uns damals nicht, die Struktur des Zuckers genau festzulegen, jedoch nahmen wir an, daß es sich um Xylose handele. Unsere Annahme, daß das Nucleosid kein Ribosid sei, wurde durch die spektrographischen Untersuchungen von Fox und Shugar⁴⁾ bestätigt. Makino und Satoh⁵⁾ glaubten durch Hydrolyse und Chromatographie festgestellt zu haben, daß der Zucker in der Tat Xylose sei.

Der Widerstand der Pyrimidinnucleoside gegen saure Hydrolyse und die damit verbundenen Schwierigkeiten der Identifizierung der Zucker ist bekannt. Nur beim Uridin gelang es Levene⁶⁾ diese Schwierigkeiten zu umgehen, indem er zunächst die Uraeil-Hälfte katalytisch hydrierte. Das erhaltene Produkt ließ sich unter Bedingungen spalten, die milde genug waren, den Zucker zu erhalten. Spongothymidin läßt sich jedoch nur unter ganz extremen Bedingungen hydrieren³⁾, die zu einer Zerstörung des Zuckers führen.

Inzwischen ist es dem einen von uns gelungen⁷⁾, Pyrimidin-nucleoside mit Natrium und Äthanol in flüssigem Ammoniak zu hydrieren. Über einer Dowex-50-Säule werden diese Reduktionsprodukte leicht hydrolysiert, und die Zucker lassen sich aus dem Eluat erhalten. Die Reaktion ist gut mit 5 mg-Mengen möglich und man kann den Zucker dann papierchromatographisch bestimmen. Anwendung der neuen Methode auf Uridin und Cytidin gab D-Ribose, auf eine Reihe von synthetischen Pyrimidin-pentafuranosiden die respektiven Pentosen und auf Thymin und Desoxythymidin die 2-Desoxyribose. Dies ist übrigens der erste direkte chemische Beweis, daß diese Desoxyribose in der Tat der Zucker der natürlichen Pyrimidin-desoxypentose ist.

Unter den gleichen Bedingungen ließ sich auch das Spongothymidin hydrolysieren. Der erhaltene Zucker konnte durch Papierchromatographie, Ionophorese im Phosphat-Puffer und durch Bildung des Phenyllosazons und dessen Ultrarotspektrum als Arabinose erkannt werden. Das Vorkommen einer C₂-C₃-trans-Glykol-Gruppe wurde außerdem auch durch die Perjodat-Oxydation und Ionophorese im Phosphatpuffer bestätigt. Die Perjodat-Oxydation des Spongothymidins verläuft verhältnismäßig langsam; 0,1 Mol in 5 min, 0,48 Mol in 1 h und 0,9 Mol in 5 h. Dagegen werden die bekannten Ribonucleoside mit cis-ständigen Hydroxyl-Gruppen recht schnell oxydiert; 0,95–0,98 Mol in 5 min. Durch Papierionophorese läßt sich zeigen⁸⁾, daß bei cis-Glykolen Komplexbildung mit Borat-Ionen die Wanderungsgeschwindigkeit sehr erhöht. Spongothymidin wird von Borat-Ionen nicht bemerkenswert beeinflusst, was wiederum auf die trans-Konfiguration der Glykol-Gruppe hindeutet. Aus einem

Vergleich der optischen Drehungen der Perjodat-Oxydationsprodukte von synthetischem Thyminglucoopyranosid und Spongothymidin läßt sich schließen, daß im letzteren eine β -glycosidische Bindung vorliegt und daß deshalb Spongothymidin das Thymin- β -arabofuranosid (I) ist.



Chromatographische Fraktionierung über Dowex-1 ergab aus der ursprünglichen Nucleosid-Mischung ein weiteres einheitliches Produkt, welches wir Spongouridin genannt haben, weil es bei der Hydrolyse mit Ameisensäure Uraeil liefert.

Im Ultraviolettpektrum bei verschiedenen pH-Werten, in der Perjodat-Oxydation und Ionophorese sowie in der reduktiven Spaltung zur Arabinose gleicht das Spongouridin dem Spongothymidin. Nach einem direkten Vergleich verläuft die Perjodat-Oxydation des Uridins mindestens zehnmal schneller als die des Spongouridins. In beiden Fällen wurde das gleiche Oxydationsprodukt von $[\alpha]_D + 15^\circ$ erhalten, was wiederum auf eine β -glycosidische Bindung hinweist. Das Spongouridin ist deshalb als Uraeil- β -arabofuranosid (II) anzusehen.

Eingeg. am 31. Januar 1955 [Z 152]

Partialsynthese einiger Glyko-steroidalkaloide

Solanum-Alkaloide. II. Mittell.)*

Von Dr. KLAUS SCHREIBER

Aus der Forschungsstelle für Kartoffelkäfer-Bekämpfung
Mühlhausen/Thür.

In Anlehnung an verschiedene Vorschriften¹⁾ gelang es uns, die in der Tabelle 1 aufgeführten Glyko-steroidalkaloide synthetisch darzustellen. Die Maximalausbeute beim β -D-Glucosido-solanidin betrug 35 % der Theorie (bezogen auf das umgesetzte Solanidin). Bei den anderen Glykosiden liegen die Ausbeuten zwischen 10 und 20 %. Die intermediär entstehenden Acetyl-Verbindungen wurden nicht isoliert. Die letzten drei Glykoside konnten noch nicht

Glykoalkaloid	Summenformel	FP(Zers.)	$[\alpha]_D$ (Py)
3- β -D-Galactosido-solanidin	C ₃₃ H ₅₃ O ₆ N	252–254°	–29 \pm 6°
3- β -D-Glucosido-solanidin	C ₃₃ H ₅₃ O ₆ N	240–242°	–58 \pm 4°
3- β -D-Glucosido-demissidin	C ₃₃ H ₅₃ O ₆ N	258–263°	–25 \pm 6°
3- β -D-Xylosido-solanidin	C ₃₃ H ₅₁ O ₆ N	251–260°	–36 \pm 4°
3-L-Rhamnosido-solanidin	C ₃₃ H ₅₃ O ₆ N	224–234°	–6 \pm 5°
3- β -Lactosido-solanidin	C ₃₉ H ₅₉ O ₁₁ N	248–265°	–38 \pm 10°

Tabelle 1

Partialsynthetisch neu dargestellte Glyko-steroidalkaloide

kristallin erhalten werden. Alle übrigen kristallisieren aus Methanol, Äthanol bzw. Dioxan-Wasser in farblosen Nadeln. Die α - β -Konfiguration am C-Atom 1 der glycosidisch gebundenen Kohlenhydrate wurde mit Hilfe der von W. Klyne²⁾ angegebenen Regeln bestimmt. Nach der vollständigen Hydrolyse wurden die in Freiheit gesetzten Zucker papierchromatographisch identifiziert.

Die von R. Kuhn und I. Löw³⁾ aus *Solanum tuberosum* L. und *Sol. chacoense* Bitt. isolierten Glykoalkaloide γ -Solanin und γ -Chaconin sind wahrscheinlich mit unseren synthetisch dargestellten Glykosiden 3- β -D-Galactosido-solanidin und 3- β -D-Glucosido-solanidin identisch.

Eingeg. am 21. Januar 1955 [Z 150]

* I. Mittellung: K. Schreiber, Chem. Ber. 87, 1007 [1954].

¹⁾ C. Meysse u. K. Miescher, Helv. Chim. Acta 27, 231 [1944]; B. Helferich u. K.-F. Wedemeyer, Chem. Ber. 83, 538 [1950]; B. Helferich, A. Doppstadt u. A. Gottschlich, Naturwiss. 40, 441 [1953].

²⁾ Proc. Biochem. Soc. 288th Meet.; Biochem. J. 47, XLI [1950].

³⁾ Diese Ztschr. 66, 639 [1954].

*) Kordes, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. 91, 193 [1935].

¹⁾ Z. Zt. Chemisches Institut der Univers. Heidelberg. Vorgetragen vor der Freiburger Chemischen Gesellschaft am 17. Dezember 1954.

²⁾ Contributions to the Study of Marine Products. XXXVIII. Unterstützt von Grant G-3789 der National Institutes of Health, U.S.P.H.S.

³⁾ Bergmann u. Feeney, J. org. Chemistry 16, 981 [1951].

⁴⁾ Blochem. Biophys. Acta 9, 369 [1952].

⁵⁾ 12th. Intern. Cong. Pure a. Appl. Chem., 317 [1951].

⁶⁾ Levene u. Bass, Nucleic Acids, A.C.S. Monograph No. 56, The Chemical Catalog Co., New York, 1931.

⁷⁾ Burke, Chem. and Ind. 1954, 1393.