

Table 1. Estimation of Complexed Sucrose and Reducing Sugars in Molasses

Sample No.	Reducing Sugars in 5 Bx Molasses Soln (%)				Complexed Reducing Sugars per 100 Bx	Complexed Sucrose per 100 Bx
	Before Inversion		After Inversion			
	A **)	B	A	B		
1	1.16	1.22	2.59	3.04	1.20	7.41
2	0.83	0.94	1.98	2.28	2.20	3.61
3	1.29	1.32	2.62	3.05	0.60	7.60
4	1.05	1.11	1.99	2.12	1.20	1.33
5	0.96	1.03	2.91	3.33	1.40	6.50
6*)	2.43	2.56	2.74	3.02	2.60	2.85
7	0.38	0.43	1.50	1.62	1.00	1.33
8	0.74	0.87	2.23	2.57	2.60	3.98
9	1.49	1.55	2.64	3.02	1.20	6.08
10	1.55	1.64	1.75	1.96	1.80	2.28
11	0.89	0.94	1.87	2.22	1.00	5.70

\*) Apparently deteriorated molasses sample  
\*\*) A without EDTA, B with EDTA.

Table 1 gives a typical set of results. When EDTA is added to a solution in which sugar molecules exist in the complexed condition with Ca<sup>++</sup>, etc. EDTA combines, depending upon the stability constants of the complexes involved<sup>3)</sup>, with Ca<sup>++</sup>, etc. releasing the sugar molecules. The data in Table 1 show that the amount of reducing sugars determined in the sample treated with EDTA is more than that in the untreated molasses solution. In all the molasses examined an appreciable amount of reducing sugars (1.5%) and sucrose (4.5%) exists in the complexed condition. The data indicate conversely that complexed sugar could be released by EDTA to exhibit characteristic properties thereof; and suggest, as pointed out elsewhere<sup>4)</sup> from the data on the effect of EDTA on polarization of molasses soln., that EDTA could be used for enhanced exhaustion of molasses or increased sugar recovery.

Authors' thanks are due to Prof. S. N. GUNDU RAO and Dr. N. A. RAMAIAH for their helpful discussions during the progress of work.

National Sugar Institute, Kanpur, India.

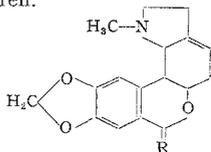
J. P. SHUKLA, S. C. JOLLY and K. A. PRABHU

Eingegangen am 2. Dezember 1957

<sup>1)</sup> ATEN, A. H. W., and P. J. H. VAN GINNEKEN: Z. physik. Chem. 1927. — LIPPMAN, E. O. V.: Chemie der Zuckerarten, p. 1330. 1940. — DUTTA, S. B.: Indian Sugar 6, 249 (1956). — <sup>2)</sup> SOMOGYI, M.: J. of Biol. Chem. 160, 61 (1945). — <sup>3)</sup> RAMAIAH, N. A.: Indian Sugar 7, 43 (1957). — <sup>4)</sup> RAO, S. N. G., N. A. RAMAIAH and S. K. D. AGRAWAL: Proc. S.T.A. [India] 25, 127 (1957). — RAO, S. N. G., and N. A. RAMAIAH: Applied for Indian Patent, 1957.

Masonin, ein neues Amaryllidaceen-Alkaloid

Zwiebeln von *Nerine masonorum* L. BOLUS, einer in Südafrika heimischen Amaryllidacee, enthielten neben den bekannten Alkaloiden Caranin, Lycorin, Haemanthamin, Crinidin, Tazettin und Narcissidin eine bisher nicht beschriebene Base C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N (gef. C 68,02, H 5,68, N 4,75, OCH<sub>3</sub> 0, N-CH<sub>3</sub> 2,30; ber. C 68,21, H 5,72, N 4,68, N-CH<sub>3</sub> 5,02), Schmp. 180° (aus Äthylacetat + Äther), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup>: +140° (c = 0,2, CHCl<sub>3</sub>), mit einer Methylendioxy-Gruppe und einer δ-Lacton-Funktion (IR-Bande bei 5,83 μ), für die wir den Namen Masonin vorschlagen. Die gleiche Verbindung wurde aus der in Varietäten von *Narcissus jonquilla* L. aufgefundenen Lactolbase Odulin<sup>1)</sup> durch Oxydation mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung mit 90% Ausbeute erhalten. Da Odulin nach den bisherigen, noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen die Struktur I besitzt, ist Masonin als II zu formulieren.



I: R = OH + H

II: R = O

Das Alkaloid Neruscin<sup>2)</sup> hat sich als identisch mit Desoxylycorenin erwiesen.

Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin

HANS-G. BOIT und WERNER DÖPKE

Eingegangen am 24. Dezember 1957

<sup>1)</sup> BOIT, H.-G., W. STENDER u. A. BEITNER: Chem. Ber. 90, 725 (1957). — <sup>2)</sup> BOIT, H.-G., u. H. EHMKE: Chem. Ber. 90, 369 (1957).

Reduktion von Pyocyanin durch Glucoseoxydase

Bei dem Versuch, verschiedene Redoxindikatoren auf ihre Eignung als Wasserstoffakzeptoren für das Enzym Glucoseoxydase<sup>1), 3), 4), 6)</sup> zu prüfen, wurde gefunden, daß Pyocyanin [Anhydro(10-methyl-1-oxypheiazinium-hydroxyd)] von Glucoseoxydase + Glucose reversibel zu einem gelblichen Farbstoff mit einer kräftigen gelbgrünen Fluoreszenz sowohl unter aeroben als auch unter teilweise anaeroben Bedingungen reduziert wird. Der gleiche fluoreszierende Farbstoff entstand bei Reduktion von Pyocyanin mit TiCl<sub>3</sub> bei niedrigem p<sub>H</sub> (aerobe Verhältnisse); in neutraler bis basischer Lösung war die Farbänderung und Fluoreszenz bei Zusatz von TiCl<sub>3</sub> von vorübergehender Natur. Der gelbe Farbstoff ist wahrscheinlich ein Semichinon. MICHAELIS<sup>5a)</sup> und ELEMA<sup>2)</sup> fanden bei den Untersuchungen über das Redoxpotential von Pyocyanin bei verschiedenem p<sub>H</sub>, daß die Reduktion von Pyocyanin mit Titanchlorid bei niedrigem p<sub>H</sub> in 2 Stufen vor sich geht und daß die erste Stufe die Bildung eines Semichinons ist mit gelbgrüner<sup>2)</sup> oder smaragdgrüner<sup>5a)</sup> Farbe. MICHAELIS erwähnt 1933<sup>5b)</sup>, daß *Bacillus pyocyaneus* häufig — außer dem blauen Farbstoff — einen gelbgrünen, fluoreszierenden Farbstoff bildet. FRANKE u. DEFFNER<sup>3)</sup> schreiben, daß Pyocyanin ein besserer Wasserstoffakzeptor für Glucoseoxydase ist (Präparat mit Q<sub>O<sub>2</sub></sub> = 800), als man infolge des Redoxpotentials hätte erwarten können, und daß dieses eventuell durch die Semichinonbildung verursacht sein könnte.

Pflanzenphysiologisches Laboratorium der Universität, Kopenhagen

ANNE M. NIELSEN

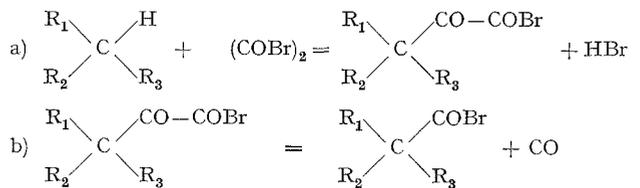
Eingegangen am 16. Dezember 1957

<sup>1)</sup> BRODIE, A., u. F. LIPMANN: J. of Biol. Chem. 212, 677 (1955).  
<sup>2)</sup> ELEMA, B.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 50, 807 (1931). —  
<sup>3)</sup> FRANKE, W., u. M. DEFFNER: Liebig's Ann. Chem. 541, 117 (1939).  
<sup>4)</sup> KEILIN, D., u. E. F. HARTREE: Biochemic. J. 42, 221 (1948). —  
<sup>5)</sup> MICHAELIS, L.: a) J. of Biol. Chem. 92, 211 (1931). — b) Die Wasserstoffkonzentration. II. Oxydations-Reduktions-Potentiale, S. 181. Berlin 1933. — <sup>6)</sup> MÜLLER, D.: Biochem. Z. 199, 136 (1928); 205, 111 (1929).

Über Carboxylierungen mit Oxalylbromid

Während zuvor einige wenige Monocarbonsäurechloride mittels Oxalylchlorids in mäßigen Ausbeuten carboxyliert worden waren<sup>1)</sup>, fanden wir<sup>2)</sup> vor kurzem, daß sich Halogenide von Mono- und Dicarbonsäuren bereitwillig durch *Oxalylbromid* in Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren überführen lassen. Dieses Verfahren wandten wir nunmehr erfolgreich auf andere Verbindungsklassen an.

Die Reaktion verläuft in 2 Stufen:



Je nach den angewandten Verbindungen und Reaktionsbedingungen werden nach a) α-Ketocarbonsäuren oder nach b) Carbonsäuren, bzw. deren entsprechende Derivate (Ester, Amide) erhalten.

Diese Umsetzung wurde, wie an wenigen Beispielen gezeigt wird, von uns bisher auf Olefine, Diene, Ketone, Aromaten, Azulene und Heterozyklen angewandt. Oftmals genügt bereits Zusammenfügen der beiden Reaktionspartner, entweder unverdünnt oder in neutralen Lösungsmitteln.

*Olefine.* Cyclohexen wird in Cyclohexen-(1)-Carbonsäure-(1), 1-Methylcyclohexen in 1-Methylcyclohexen-carbonsäure-(2) übergeführt. Analog verhält sich 1-Methylcyclopenten. Auch Terpenkohlenwasserstoffe (Limonen, α- und β-Pinen) sowie Kettenolefine (Octen-(1)) und Kettendiene (Dimethylbutadien) lassen sich zu Carbonsäuren umsetzen.

Aus *Ketonen* entstehen β-Ketosäureester- oder -amide durch Reaktion mit Oxalylbromid und folgende Behandlung mit Alkoholen, Ammoniak oder organischen Basen. Cyclohexanon wird in Cyclohexanon-o-carbonsäureester, Menthon in Menthon-o-carbonsäureester übergeführt. Bei Ringketonen sind die Ausbeuten von der Ringgröße abhängig. Auch aus α, β-ungesättigten Ketonen (wie z. B. Piperiton) lassen sich Ester gewinnen.