

Fortschritte der physiologischen Chemie seit 1929.

Vorbemerkung der Schriftleitung. In diesem Fortschrittsbericht, der mit dem folgenden Aufsatz eine umfangreiche Reihe eröffnet, soll, zum erstenmal in dieser Vollständigkeit, ein Überblick über das große Gebiet der physiologischen Chemie gegeben werden. Wesentlich war uns eine kritische Auswahl der wichtigsten Probleme und Arbeiten; weder eine erschöpfende Wiedergabe aller Einzelheiten, noch die Aufführung der gesamten Literatur war beabsichtigt. Auch mußte bei Betonung des Chemischen das rein Physiologische zurücktreten.

I. Naturstoffe:

1. Kohlenhydrate.
2. Eiweißstoffe.
3. Sterine und Gallensäuren.
4. Lipide.
5. Blutfarbstoff und Chlorophyll.
6. Carotinoide.
7. Flavine.
8. Nucleinsäuren.

II. Enzyme:

1. Esterasen und Lipasen.
2. Carbohydrasen.
3. Proteasen.
4. Gärung.
5. Glykolyse.
6. Dehydrasen.
7. Fermentähmung (einschl. Peroxydase, Katalase sowie Cytochrom).

III. Vitamine:

1. Vitamin A.
2. Vitamin B.
3. Vitamin C.
4. Vitamin D.

IV. Hormone:

1. Sexualhormone.
2. Übrige Hormone der Hypophyse, Schilddrüse usw.

I. Naturstoffe: 1. Kohlenhydrate.

Von Dr. H. OHLE,

Priv.-Doz. am Chemischen Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 28. März 1934.)

Inhalt: Einführung. Monosaccharide: Entdeckung und Synthesen neuer Zucker. Konstitution und Konfiguration natürlicher Zucker. — Umwandlungen von Monosacchariden ineinander. — Die Tautomerie der Zucker. — Die Glykoside. — Die Toluolsulfoverbindungen der Zucker und ihre Umsetzungen. — Die Glykalgruppe. — Aminozucker. — Oligosaccharide. — Polysaccharide. — Hemicellulosen. — Gummtarten, Schleimstoffe, Pektine.

Einführung.

Nachdem die Strukturaufklärung der „normalen“ Glykoside (Pyranoside) und der wichtigsten Disaccharide besonders durch die Arbeiten von *W. N. Haworth* und seiner Schule im wesentlichen schon vor der Berichtszeit zum Abschluß gekommen war, ist die Tautomerie der freien Zucker in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. In ihr sucht man den Schlüssel zum Verständnis und zur Beherrschung von Abbau und Synthese der Kohlenhydrate. Die verschiedenen Modifikationen eines Zuckers zeichnen sich durch mehr oder weniger spezifische Reaktionen aus, deren Eintritt und Umfang abhängig ist von der relativen Konzentration, in der diese Formen in den Gleichgewichtslösungen eines Zuckers vorkommen. Die Lage dieses Gleichgewichtes wird von inneren und äußeren Faktoren bestimmt. Die inneren Faktoren sind bei einem gegebenen Zucker durch seine Konstitution und seine Konfiguration festgelegt. Diese ist invariant, jene durch Substitution in weiten Grenzen zu ändern. Unter den äußeren Faktoren spielen das Lösungsmittel und die Temperatur die wichtigste Rolle. Wie diese Faktoren die Gleichgewichte der Zuckermodifikationen im einzelnen beeinflussen, darüber wissen wir zur Zeit noch zu wenig, um Gesetzmäßigkeiten größeren Stils ableiten zu können. Dazu genügt auch nicht das Studium der leicht zugänglichen Zucker, sondern eine gründliche Erforschung der seltenen und in der Natur nicht vorkommenden Zucker ist erforderlich.

Aus diesen Gründen wurde den Abschnitten „Auffindung und Synthese neuer Zucker“, „Umwandlung der Zucker ineinander“, „Tautomerie der Zucker“ und „Glykoside“ der breiteste Raum gewidmet*). Den Toluolsulfo-Verbindungen ist nicht nur wegen ihrer präparativen Bedeutung, die sich vielleicht auch einmal praktisch auswirken wird, ein Platz eingeräumt, sondern auch deswegen, weil sie voraussichtlich in ihren chemischen Umsetzungen große Ähnlichkeit aufweisen werden

mit den tertiären Phosphorsäureestern der Zucker, z. B. den Verbindungen von Zuckern mit Nucleinsäuren oder deren Bruchstücken, die allerdings bisher noch nicht der Synthese zugänglich sind. Vielleicht spielen sie bei manchen Fermentreaktionen der Kohlenhydrate als Zwischenprodukte eine bedeutsame Rolle. Die Zuckerphtosphorsäuren selbst werden, soweit sie biochemisch wichtig sind, in den Kapiteln „Gärung und Glykolyse“ und „Nucleinsäuren“ behandelt werden.

Die Umwandlung von Zuckern in Vertreter anderer Körperklassen ist der zweite große Fragenkomplex, der nicht nur größtes biochemisches Interesse besitzt, sondern auch für die Praxis von fundamentaler Bedeutung ist. Müssen doch schließlich die unzähligen Naturstoffe der verschiedensten Körperklassen in irgend einer Weise genetisch mit den Zuckern verknüpft sein. Freilich wissen wir darüber noch sehr wenig. Der Ausbau der Chemie der ungesättigten Zucker, speziell der Glykalgruppe, wird uns in dieser Richtung weiterbringen. Auch die Aminozucker spielen dabei vielleicht eine Rolle, besonders im Hinblick auf die Beziehungen zwischen Zucker und Aminosäuren einerseits, den heterocyclischen Basen andererseits.

Auf allen diesen Gebieten stecken wir noch in den allerersten Anfängen. Ein großer praktischer Erfolg ist bisher noch in keiner Richtung erreicht und auch in nächster Zeit wohl nicht zu erwarten. Nur kleinere, eng begrenzte Anwendungsmöglichkeiten in der medizinischen Chemie sind zu verzeichnen (vgl. dazu auch das Kapitel Vitamin C). Technische Bedeutung besitzt die wissenschaftlich schon lange bekannte Gewinnung von Furfurol aus den Pentosanen von Getreideabfällen und Baumwollsamenhülsen, das vor allen Dingen als Lösungsmittel und Weichmachungsmittel empfohlen wird, die Vergärung der Zucker auf Aceton und höhere Alkohole, die im Kapitel Gärung zu besprechen ist, und schließlich die Holzverzuckerung, über die in einem anderen Rahmen von berufenerer Seite berichtet werden wird.

*) Vgl. auch *Pringsheim*, diese Ztschr. 44, 677 [1931].

Monosaccharide.

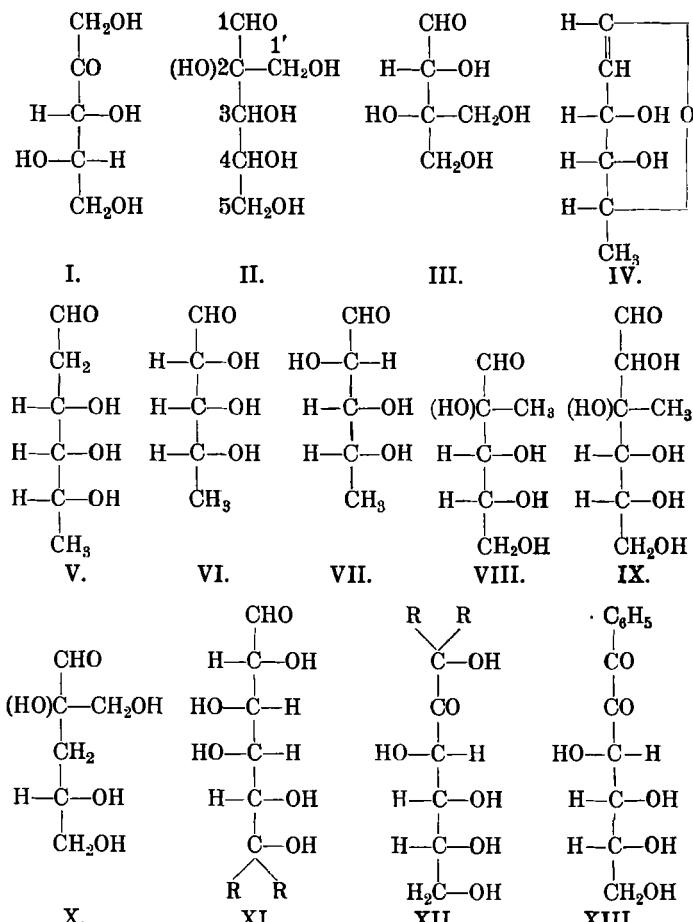
Entdeckung und Synthesen neuer Zucker. Konstitution und Konfiguration natürlicher Zucker.

Daß die Entdeckungen neuer Zucker in der Natur noch nicht beendet sind, zeigt die Auffindung der L-Xyloketose (I) und der Hamamelose (II). I wurde von I. Greenwald¹⁾ bei einigen Fällen von Glykosurie aufgefunden. Seine Konstitution ergab sich einfach aus der Bildung von L-Xylosazon. Die Ketose ist vielleicht ein Abbauprodukt der L-Ascorbinsäure (Vitamin C). Ihr Spiegelbild wurde kürzlich von O. Th. Schmidt und R. Treiber²⁾ aus d-Xylose durch Umlagerung mit siedendem Pyridin gewonnen. — Die Hamamelose (II) wurde von O. Th. Schmidt³⁾ aus Hammeli-tannin isoliert. Der Gerbstoff selbst ist ein Digalloyl-derivat von II, vermutlich mit den Galloylresten in Stellung 1' und 5. Die Synthese eines analog gebauten racemischen Zuckers bewerkstelligten H. O. L. Fischer und E. Baer⁴⁾ durch Kondensation von Acetoglycerinaldehyd mit Barytwasser. Interessant an dieser Synthese ist der Abschirmungseffekt der Isopropylidengruppe, der den Eintritt einer normalen Aldolkondensation bewirkt, während der freie Glycerinaldehyd unter den gleichen Bedingungen nach E. Schmitz⁵⁾ Sorbose gibt.

Auch die Konstitution des andern in der Natur vorkommenden Zuckers mit verzweigter Kette, der Apiose (III) konnte von O. Th. Schmidt⁶⁾ im Sinne der Annahme Vongerichtens durch Reduktion der Apionsäure zu Isopropylessigsäure gesichert werden. Die Zugehörigkeit zur d-Reihe ergab sich aus den optischen Drehungen der Apionsäure und ihres Hydrazids nach den Regeln von Hudson und Levene.

Die von La Forge aus Sedum spectabile isolierte Sedohaptose hat sich als d-Altraketohaptose erwiesen, denn sie lieferte bei der Reduktion d-Gulohaptit und Volemit = β-d-Mannoheptit⁷⁾.

Eine wesentliche Vervollständigung erfuhr die Gruppe der Methylosen. K. Freudenberg und Kl. Raschig⁸⁾ gewannen durch Hydrierung von Diacetongalaktosenen neben d-Fucose (Rhodeose), die nunmehr als d-Galactomethylose zu bezeichnen ist, die L-Altromethylose. Die Chinovose, die Zuckerkomponente zweier Glykoside der Chinarinde, wurde mit d-Epi-rhamnose = d-Glucosamethylose⁹⁾ identisch gefunden. — Daß das Oxydationsprodukt der Anhydro-digitoxose (IV) von Windaus und Schwarte mit Benzopersäure d-Allo-methylose ist, zeigte Fr. Micheel¹⁰⁾ und legte damit endgültig die Konfiguration der Digitoxose (V) fest, deren Konstitution bereits Kiliani richtig erkannt hatte. Durch Abbau von IV mit Ozon gelangte Micheel in die Reihe der Methyltetrosen, von denen bisher nur die d-Lyxomethylose Votoček¹¹⁾ bekannt war. Das Abbauprodukt war d-Ribomethylose (VI), denn sein Osazon glich dem der d-Arabomethylose (VII), die aus



d-Epirhamnose (= d-Glucosamethylose) über ihre Acetobromverbindung und Diacetyl-d-rhamnal gewonnen wurde. Auf analogem Wege entstand aus L-Rhamnose der optische Antipode von VII.

Durch Reduktion des Saccharins kam Votoček¹⁰⁾ zur Saccharinose (VIII), die ebensowenig wie die Hamamelose zur Osazonbildung befähigt ist und bei der Cyanhydrinsynthese die Saccharinohexose (IX) lieferte. Entsprechend wurde aus Isosaccharin die Isosaccharinose (X) bereitet¹¹⁾. Einen neuen Weg zur Darstellung von Zuckern mit verzweigter Kette schlugen Ohle und Mitarbeiter ein¹²⁾, indem sie die Acetonderivate geeigneter Uronsäuren mit Alkylmagnesiumhaloiden umsetzten. So wurden 6,6-Dialkylgalaktose (XI) und 1,1-Dialkylfructosen (XII) dargestellt. Für alle diese Zucker mit verzweigter C-Kette ist charakteristisch, daß die tertiäre Carbinolgruppe nicht acetyliert werden kann. Ferner ist bemerkenswert, daß die 1,1-Dimethyl-fructose kein Osazon liefert, trotzdem sie dazu befähigt wäre, und daß die 1,1-Diphenyl-fructose sowie die 1,1-Dibenzylyl-fructose überhaupt keine schwerlöslichen Kondensationsprodukte mit Phenylhydrazin geben. Auch das 1-Phenyl-glucoson (XIII) bildet nur ein Mono-phenylhydrazone.

Umwandlungen von Monosacchariden ineinander.

Zur Umwandlung von 2-epimeren Zuckern (Glucose → Mannose) standen bisher nur die Lobry de Bruyn-van Ekensteinsche Reaktion und die Verkochung der Aldonsäuren mit Pyridin oder Chinolin zur Verfügung. Beide Methoden haben große Mängel, die präparative

¹⁰⁾ Coll. Trav. chim. Tchécosl. 2, 158 [1930].

¹¹⁾ P. Schorygin u. N. N. Makarowa-Semljanskaja, Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 387 [1933].

¹²⁾ LIEBIGS Ann. 481, 233, 255 [1930]; 492, 1 [1931].

¹⁾ Journ. biol. Chemistry 88, 1; 89, 501 [1930]; 91, 731 [1931].

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 1765 [1933].

³⁾ LIEBIGS Ann. 476, 250 [1929].

⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1749 [1930].

⁵⁾ Ebenda 46, 2327 [1913].

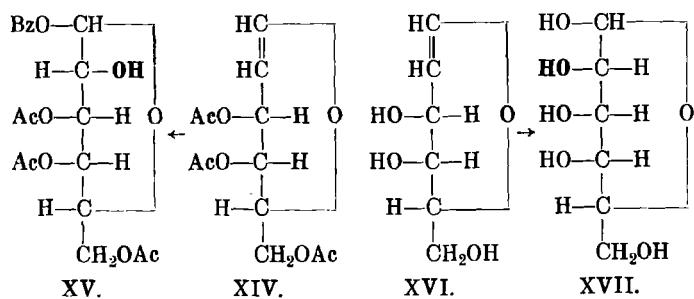
⁶⁾ LIEBIGS Ann. 483, 115 [1930].

⁷⁾ V. Ettel, Coll. Trav. chim. Tchécosl. 4, 504, 513 [1932]; Chem. Ztrbl. 1933, I, 1282—83.

⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 373 [1929]. Vgl. ferner Votoček u. Mitarbeiter, Coll. Trav. chim. Tchécosl. 1, 243, 239 [1929]; 2, 36, 47 [1930].

⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 347 [1930].

Erfolge verhinderten. Der Ausbau der Glykalchemie¹³⁾ hat die Glykale zu wertvollen Zwischenprodukten für die Umwandlung von zwei epimeren Zuckern werden lassen. Daß 2-epimere Zucker (Glucose-Mannose; Xylose-Lyxose) tatsächlich identische Glykale liefern, wiesen Gehrke und Obst¹⁴⁾ nach. Durch Behandlung mit Benzopersäure werden die Glykale in je zwei epimere Aldosen zurückverwandelt. Das Verhältnis, in dem die beiden Aldosen entstehen, ist abhängig von der Substitution des Glykals. Es kann bei Verwendung der freien Glykale anders sein als bei den acetylierten oder benzoxylierten. So liefert Triacetylgalaktal (XIV) als Hauptprodukt 1-Benzoyl-triacetyl-galaktose (XV), Galaktal (XVI), Galaktose (XVII).



Für die Umlagerung von Aldosen in Ketosen hat sich die Beobachtung von H. O. L. Fischer¹⁵⁾, daß Glycerinaldehyd beim Kochen in absolutem Pyridin zum Teil in Dioxyacetone übergeht, als ausbaufähig erwiesen. Die Reaktion wurde von Danilow¹⁶⁾ auf die Glucose und von Levene¹⁸⁾ auch auf andere Zucker angewendet. Die Ausbeuten an Ketose sind aber im allgemeinen noch immer zu gering, um größere präparative Bedeutung zu erlangen. In theoretischer Hinsicht bietet die Reaktion dagegen große Reize. Während in wäßriger alkalischer Lösung neben der Ketose auch der 2-epimere Zucker gebildet wird (Glucose \rightleftharpoons Mannose), bleibt in absolutem Pyridin die 2-Epimerisation aus. Jedes der beiden Epimeren läßt sich aber auf diesem Wege in die Ketose überführen, und zwar gibt Glucose etwa 12%, Mannose 35% Fructose. Da es sich um eine umkehrbare Reaktion handeln soll, sind diese Ergebnisse nur unter der Annahme zu erklären, daß sie über verschiedene Zwischenprodukte (Äthylenoxyd-Modifikationen?) verlaufen, die zu zwei verschiedenen, unter den Reaktionsbedingungen stabilen Fructosemodifikationen führen und die erst in Gegenwart von Wasser ineinander übergehen.

Die Tautomerie der Zucker.

Bisher fehlte es an einem direkten Verfahren, die Modifikation eines kristallisierten Zuckers bzw. die in seiner Gleichgewichtslösung vorhandenen Modifikationen zu bestimmen. Die Fortschritte auf dem Gebiet der

¹³⁾ Die Bezeichnungen Glucal und Glykale werden hier in demselben Sinne gebraucht wie Glucose und Glykosen.

¹⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1724 [1931].

¹⁵⁾ Tanaka, Bull. chem. Soc. Japan 5, 214. Chem. Ztbl. 1930, II, 2765. P. A. Levene u. Mitarbeiter, Journ. biol. Chemistry 88, 513 [1930]; 90, 247; 93, 631 [1931]. Ts. Komada, Bull. chem. Soc. Japan 7, 211. Chem. Ztbl. 1932, II, 2497. W. C. Austin u. Fr. L. Humoller, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 4749 [1932].

¹⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 479 [1927].

¹⁷⁾ Ebenda 63, 2269 [1930].

¹⁸⁾ Journ. biol. Chemistry 102, 563 [1933]. Vgl. auch Fußnote 2.

Aldonsäuren und ihrer Lactone¹⁹⁾ haben nun die Ausarbeitung einer Methode ermöglicht, die wenigstens die Lösung des Problems bei den Aldosen gestattet. H. S. Isbell und C. S. Hudson²⁰⁾ stellten fest, daß die Oxydation der Aldosen mit Bromwasser sehr schnell verläuft, wenn die Lösung auf pH = 6 gepuffert wird. Man erreicht dies einfach dadurch, daß in Gegenwart von BaCO₃ in einer mit CO₂ gesättigten Lösung von Bariumbicarbonat gearbeitet wird. So stellte sich heraus, daß die β -Formen viel rascher oxydiert werden als die α -Formen, β -Glucose etwa 53mal schneller als α -Glucose und daß das primäre Oxydationsprodukt nicht die Aldonsäure, sondern ihr Lacton ist²¹⁾. Die ursprünglich vorhandene Lactolform des Zuckers muß also den gleichen Sauerstoffring besitzen wie das entstandene Lacton. Die mit dieser Methode erzielten Ergebnisse decken sich im allgemeinen mit der herrschenden Auffassung, daß die stabilen Aldosemodifikationen pyroid gebaut sind, daß dagegen die eine Chlorcalciumverbindung der Mannose von Dale²¹⁾ den Zucker in der furoiden Modifikation enthält.

Die Oxydation der Aldosen zu den Aldonsäuren läßt sich auch elektrochemisch in Gegenwart von NaBr und CaCO₃ an Kohleelektronen durchführen²²⁾. Kiliani²³⁾ übertrug dieses Verfahren auf die Glykoside, indem er die Elektrolyse in saurer Lösung vornahm. Es arbeitet so günstig, daß es mit der bisher geübten Gewinnung von Gluconsäure aus Glucose durch Vergärung mit Schimmelpilzen erfolgreich konkurrieren kann. Die Ca-Salze der Aldonsäuren finden in der Calciumtherapie Verwendung, und ihre Komplexsalze mit Schwermetallen sind für Desinfektionszwecke und zur Schädlingsbekämpfung vorgeschlagen worden²⁴⁾.

Im Mittelpunkt der Strukturbeweise für die Zucker von W. N. Haworth stehen die Methylglykoside. Zu ihnen gelangt man entweder durch direkte Behandlung der Zucker mit methylalkoholischer HCl oder auf dem Umweg über die vollständig acetylierten oder benzoxylierten Zucker, die Aceto- bzw. Benzohalogenosen und die entsprechend acylierten Methylglykoside. Die erste Methode läßt keine Rückschlüsse auf die Tautomerieverhältnisse der freien Zucker zu. Der zweite Weg ist aufschlußreicher.

Durch Erwärmen mit Pyridin konnte H. H. Schlubach das Gleichgewicht zwischen pyroiden und furoiden Modifikationen der Galaktose so weit zugunsten der furoiden verschieben, daß die β -Pentacetylgalaktofuranose der präparativen Bearbeitung zugänglich wurde. Über die Acetobrom-galaktofuranose stellte er das β -Athyl-galaktofuranosid her²⁵⁾. Bei der Fructose gelang der Nachweis der furoiden Modifikation P. Brigit und R. Schinle²⁶⁾, die bei der

¹⁹⁾ Vgl. dazu H. S. Isbell u. H. L. Frush, Bur. Stand. Jl. Res. 11, 649, 713 [1933].

²⁰⁾ Ebenda 8, 327 [1931]. H. S. Isbell, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 1692 [1932]; 55, 2166 [1933]; Bur. Stand. Jl. Res. 10, 337 [1933].

²¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2788 [1929].

²²⁾ H. S. Isbell u. H. L. Frush, Bur. Stand. Jl. Res. 6, 1145 [1931].

²³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 117 [1933]. Vgl. auch Röhm u. Haas Co., D. R. P. 558 379, Kl. 12 o.

²⁴⁾ Chem. Fabrik Sandoz, D. R. P. 472 346, 503 423, 537 026, 550 439, Kl. 30 h; 573 130, 578 213, Kl. 12 o, sowie zahlreiche ausländische Patente anderer Firmen.

²⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1502 [1929]; 63, 2298 [1930]; 67, 429 [1934]. Ztschr. physiol. Chem. 213, 87 [1932].

²⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 325 [1933]; 67, 127 [1934].

Benzoylierung neben Tetrabenzoyl-fructopyranose das Tetrabenzoat der Fructofuranose erhielten. Dieses konnte auch erhalten werden durch weitere Benzoylierung der 1,6-Dibenzoylfructose von L. Zervas und P. Seßler²⁷⁾, die aus dem Fructose-cyanhydrin leicht erhältlich ist.

Daß in den Gleichgewichtslösungen der Fructose auch die Keton-modifikation vorhanden ist, folgt aus der Entstehung der 1,3,4,5,6-Pentabenzoylefructose neben den Tetrabenzoaten der beiden Lactolformen²⁸⁾. Bei der Turanose, einem Disaccharid mit freier Fructosekomponente, liegen die Verhältnisse ähnlich²⁸⁾. Die 1,1-Dimethyl-fructose scheint nach noch unveröffentlichten Versuchen von Ohle und Carls²⁹⁾ als Ketonmodifikation vorzuliegen, denn sie gibt bei Acetylierung in Pyridin als einziges kristallisiertes Produkt das Tetraacetat der Ketonmodifikation. Charakteristisch für die Acylderivate der Ketonmodifikationen ist, daß sie von $TiCl_4$ in abs. Chloroform nicht angegriffen werden, während die Acetate der Lactolformen die entsprechenden Acetohalogenosen liefern.

Bei den Aldosen ist der Nachweis der Aldehyd-modifikationen auf diesem Wege nie gelungen. Ihre völlig acylierten Derivate sind nur auf dem Umweg über die Mercaptale zugänglich und speziell von M. L. Wolfrom³⁰⁾ studiert worden. Aus den acylierten Mercaptalen lassen sich die Mercaptalgruppen mit $HgCl_2$ in Acetonlösung und in Gegenwart von $CdCO_3$ leicht herausnehmen, ohne daß eine Abspaltung oder Wanderung von Acetylgruppen eintritt. So sind die Tetraacetate der Arabo- und Xyloaldose, die Pentaacetate der Gluco- und Galaktose und von P. Brigitte³¹⁾ die Tetra- und Pentabenzoate der Glucosaldose bereitet worden. Sie addieren leicht an der Aldehydgruppe Alkohol zu Halbacetalen, wodurch das C-Atom 1 asymmetrisch wird, zeigen daher Mutarotation, die also nicht auf einer Acylwanderung und Umlagerung in eine Lactolform beruht.

Auf Derivate einer vierten Zuckermodifikation stießen Fr. Micheel und Fr. Suckfüll³²⁾ beim Studium der 6-Jod-galaktose. Das acylierte Mercaptal dieses Jodhydrins spaltete bei der Behandlung mit $HgCl_2$ und $CdCO_3$ in Aceton zunächst Mercaptan, dann Jod ab unter Bildung von 2,3,4,5-Tetraacetyl-galaktose, die als Hydrat kristallisierte. Ein Teil dieser Verbindung ging unter Acylwanderung in Tetraacetylgalaktopyranose über. Bei Behandlung mit Pyridin spaltete das Hydrat Wasser ab und lieferte das Tetraacetat einer neuen Lactolform mit siebengliedrigem Sauerstoffring, die Tetraacetyl-galactoseptanose, die in wässriger Lösung nicht wieder in das Hydrat der Aldehydmodifikation überging. Damit ist der erste direkte experimentelle Beweis erbracht, daß die Hydrate der Aldehydformen nicht als Zwischenprodukte bei der α - β -Epimerisation der Zucker fungieren. Von der Galaktose kennen wir nunmehr die Acetate von vier im Tautomerieverhältnis stehenden Zuckermodifikationen, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

²⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 1698 [1933].

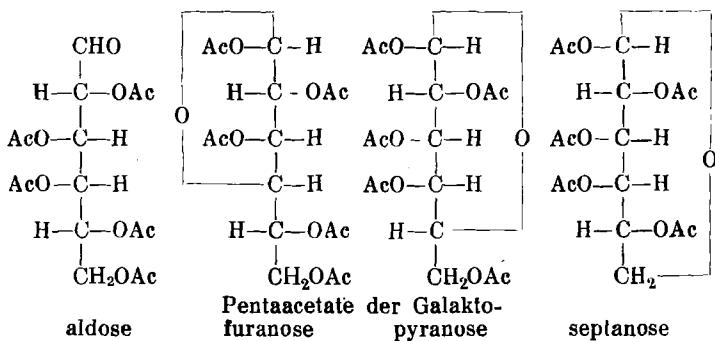
²⁸⁾ E. Paesu, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 3649 [1932]; 55, 2451, 3018 [1933].

²⁹⁾ Vgl. Dissert. H. Carls, Berlin 1932.

³⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2188 [1929]; 52, 2414, 3619 [1930]; 53, 4379 [1931]; 54, 3390 [1932].

³¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1551 [1930]; 64, 2921 [1931].

³²⁾ Liebigs Ann. 502, 85; 507, 138. Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 1957 [1933].



Die Hydrolyse der Galaktoseptanosedervate führt auch unter den mildesten Bedingungen zu der gewöhnlichen Gleichgewichtsmischung der Galaktosemodifikationen.

Die Glykoside.

Die direkte Glykosidifizierung mit alkoholischer HCl liefert bei 20° überwiegend die Furanoside (vielleicht auch in manchen Fällen daneben Septanoside), bei 76° die Pyranoside als Hauptprodukte³³⁾. Die dabei anfallenden Furanosidgemische sind aber zur Isolierung einheitlicher Individua nicht geeignet. Bei der Galaktose führte die übliche Methode über das Pentaacetat der Galaktofuranose und ihr 1-Brom-Derivat zum Ziele³⁴⁾. Bei der Glucose und Mannose mußten andere Wege eingeschlagen werden. Hier leisteten die Carbonate der Zucker gute Dienste, die von Haworth und Mitarbeitern³⁴⁾ studiert worden sind. Sie haben den Vorzug, einerseits gegen verdünnte Mineralsäuren genügend stabil zu sein, andererseits von Alkalien leicht verseift zu werden. So wurde aus dem Monoacetonglucose-5,6-carbonat (XVIII) das α -Methyl-glucofuranosid, aus dem Mannose-2,3,5,6-dicarbonat (XIX) das α -Methyl-mannofuranosid gewonnen. Die Unterschiede in der Hydrolysesgeschwindigkeit von Furanosiden und Pyranosiden sind sehr erheblich, in der Größenordnung 10². Für α -Methyl-mannofuranosid ist $k = 0,015$, für α -Methyl-mannopyranosid 0,0002 ($n/100$ HCl; 100°). Die Hydrolysesgeschwindigkeit des α -Methyl-galactosepentanoids ist wieder von gleicher Größenordnung wie die des Furanosids: $k = 0,02$ ($n/100$ HCl; 100°).

Die sogenannten „ γ -Acetyl-methylglykoside“, die bei der Umsetzung der Acetohalogenosen von Mannose, Rhamnose, Ribose³⁵⁾, Lyxose³⁶⁾ und einiger Disaccharide (Maltose, Turanose) mit Methanol und Ag_2O entstehen, wurden fast gleichzeitig im Freudenberg'schen Laboratorium³⁷⁾ und von Haworth³⁸⁾ in ihrer Struktur erkannt. Sie sind keine echten Glykoside, sondern tragen die Methoxylgruppe am C-Atom eines Acetylrestes, der in Form eines Ortho-essigsäureesters vorliegt (vgl. XX für die Mannoseverbindung). Sie zeichnen sich einerseits durch große Empfindlichkeit gegen verdünnte Mineralsäuren aus, die Methanol abspalten, andererseits durch die Resistenz einer Acetylgruppe, nämlich der als Orthoester gebundenen, gegen alkalische Verseifung.

³³⁾ P. A. Levene u. Mitarbeiter, Journ. biol. Chemistry 95, 699 [1932].

³⁴⁾ Journ. Soc. chem. London 1929, 2796; 1930, 151, 649, 651; 1932, 2254.

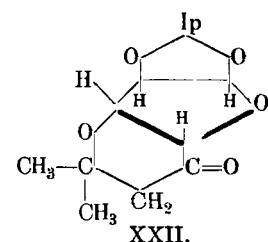
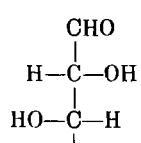
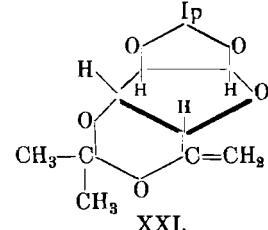
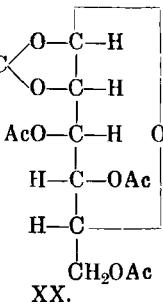
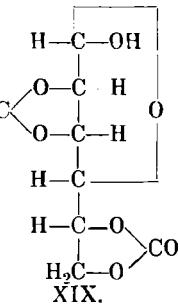
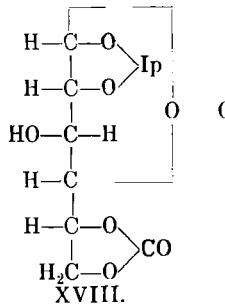
³⁵⁾ P. A. Levene u. R. St. Tipson, Journ. biol. Chemistry 92, 109 [1931].

³⁶⁾ P. A. Levene u. Mitarbeiter, ebenda 78, 525 [1928].

³⁷⁾ E. Braun, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1972 [1930].

³⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 2469; 1930, 1395; 1931, 2861.

Zur Synthese von Phenolglykosiden, speziell deren α -Formen, die nach den bisher bekannten Verfahren entweder nur schwierig oder überhaupt nicht zugänglich waren, haben Helferich und Mitarbeiter³⁸⁾ einen neuen Weg beschritten. Man verschmilzt die Acetate des Zuckers mit den Phenolen in Gegenwart von Säuren oder sauren Salzen. Bei Anwendung von Chlorzink entstehen vorwiegend die α -Glykoside, mit Toluolsulfosäure vorwiegend β -Glykoside. Zur Darstellung pharmakologisch wirksamer Phenolglykoside dürfte dieses Verfahren rationell sein und auch praktische Ergebnisse erwarten lassen.



Die Toluolsulfoverbindungen der Zucker und ihre Umsetzungen.

Während die Acetylierung und Benzoylierung der Zucker und ihrer Derivate lediglich den Zweck hat, die reaktionsfähigen OH-Gruppen zu verschließen, kommt den Toluolsulfoverbindungen eine weiter reichende Bedeutung zu. Der Komplex $O \cdot SO_2R$ verhält sich ähnlich wie Halogen, hat aber den Vorzug vor diesem, daß er leichter und an beliebigen Stellen des Zuckermoleküls eingeführt werden kann. Ersetzt dieser Komplex die OH-Gruppe einer primären Carbinolgruppe, so läßt er sich mit KJ gegen Jod austauschen. Sekundär gebundene Toluolsulfogruppen reagieren sehr viel trüger. Man hat also in dieser Reaktion neben der Tritylierungsmethode von Helferich eine zweite Möglichkeit, um auf das Vorhandensein einer freien primären Carbinolgruppe zu prüfen⁴⁰⁾.

Auch im Verhalten gegen Alkalien kommt die Analogie von Toluolsulfogruppe und Halogen zum Ausdruck. Befindet sich in der Nachbarschaft der Toluolsulfogruppe ein freies Hydroxyl oder wird ein solches durch Verseifung leicht freigelegt, so entsteht, ohne daß Wasser in die Reaktion eingeht, p-Toluolsulfosäure und ein intramolekularer Äther. Diese Spaltung verläuft

³⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 378 [1933]. Journ. prakt. Chem. (N. F.) 138, 275, 281 [1933].

⁴⁰⁾ J. W. H. Oldham u. J. K. Rutherford, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 366 [1932].

außerordentlich leicht, wenn die Bildung eines Äthylenoxydringes möglich ist. So liefert 6-p-Toluolsulfo-monoaceton-glucose⁴¹⁾ ebenso wie 6-Brom-monoaceton-glucose⁴²⁾ 5,6-Anhydro-monoaceton-glucose, 5,6-Di-p-toluolsulfo-monoaceton-glucose⁴³⁾ aber 5-p-Toluolsulfo-3,6-anhydro-monoaceton-glucose, 6-p-Toluolsulfo- α -methyl-galaktosid⁴⁴⁾ ebenso wie α -Methylgalaktosid-6-bromhydrin⁴⁵⁾ 3,6-Anhydro- α -methylgalaktosid. Steht die p-Toluolsulfogruppe in einer sekundären Carbinolgruppe, so kann der Ringschluß mit einer Waldenschen Umkehrung verknüpft sein^{46, 47)}. Die weitere Ausarbeitung dieser Methode dürfte also neue Wege zur Gewinnung der seltenen Zucker eröffnen. Eine größere präparative Bedeutung werden indessen nur die äthylenoxydischen Anhydrozucker, insbesondere die 5,6-Anhydro-monoaceton-glucose auf Grund ihrer ausgeprägten Additionsfähigkeit erlangen.

Befindet sich in der Nähe der Toluolsulfogruppe kein freies Hydroxyl, aber am benachbarten C-Atom noch ein H-Atom, so führt die Alkalispaltung bei Abwesenheit von Wasser zu ungesättigten Verbindungen. So entsteht aus 6-p-Toluolsulfo-isodiaceton-glucose bei der Destillation mit Natronkalk im Hochvakuum Diacetonglucoseen (XXI)⁴⁸⁾, aus 6-p-Toluolsulfo-diacetongalaktose Diaceton-galactosen, ganz analog der Umsetzung der acetylierten oder acetonierte 6-Jodhydrine mit AgF in Pyridin nach Helferich⁴⁹⁾. XXI erleidet in Aceton mit konzentrierter H_2SO_4 unter Neuknüpfung einer C-C-Bindung eine interessante Umlagerung, die zum Derivat eines Zuckers mit 9 C-Atomen führt (XXII)⁴⁸⁾. — Vom Triacetyl- β -methyl-glucosid gelangten Helferich und Bigelow⁵⁰⁾ durch Behandlung mit Bleitetraacetat zum Acetat des β -Methyl-glucuronosids und durch dessen Verseifung zur Glucuronose selbst (XXIII), die außerordentlich empfindlich ist und vielleicht auch physiologisches Interesse besitzt.

Die Glykalgruppe.

Dass die Glykale eine pyroide Sauerstoffbrücke besitzen wie die Acetohalogenosen, aus denen sie entstehen, ist von mehreren Seiten bewiesen worden⁵¹⁾. Aus 1-Arabinal gewannen Levene und Mitarbeiter⁵²⁾ die β -1,2-Ribofuranose (XXIV), die als der optische Antipode der Thymose, der Zuckerkomponente der Thymusnucleinsäure, erkannt wurde.

Die Strukturen des Pseudoglucals (XXV), das beim Verkochen des Triacetylglucals unter Abspaltung einer Acetylgruppe als Diacetat entsteht, und seiner Um-

⁴¹⁾ H. Ohle u. L. v. Vargha, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2435 [1929].

⁴²⁾ K. Freudenberg u. Mitarbeiter, ebenda 61, 1751 [1928].

⁴³⁾ H. Ohle, L. v. Vargha u. H. Erlbach, ebenda 61, 1211 [1928].

⁴⁴⁾ H. Ohle u. H. Thiel, ebenda 66, 525 [1933].

⁴⁵⁾ F. Valentin, Coll. Trav. chim. Tchécosl. 4, 364 [1932].

⁴⁶⁾ H. Ohle u. R. Lichtenstein, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2905 [1930].

⁴⁷⁾ D. S. Mathers u. G. J. Robertson, Journ. chem. Soc. London 1933, 1076. E. W. Bodcote, W. N. Haworth u. E. L. Hirst, ebenda 1934, 151, 154.

⁴⁸⁾ H. Ohle u. R. Deplanque, Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 12 [1933].

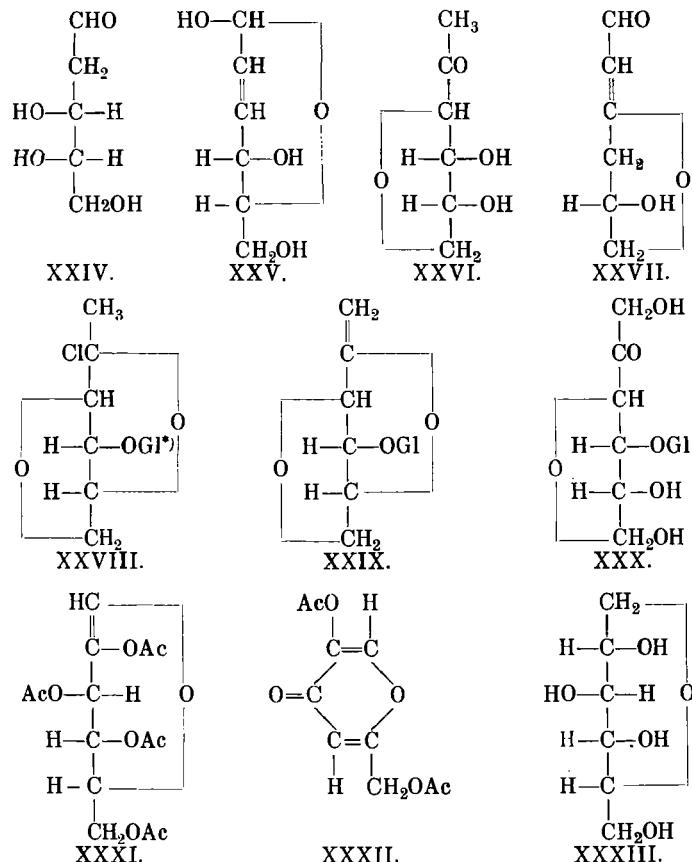
⁴⁹⁾ Ebenda 61, 1825 [1928].

⁵⁰⁾ Ztschr. physiol. Chem. 200, 263 [1931].

⁵¹⁾ M. Bergmann u. W. Freudenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2783 [1929]. P. A. Levene u. Mikeska, Journ. biol. Chemistry 88, 791 [1930]. E. L. Hirst u. Cl. S. Woolvin, Journ. chem. Soc. London 1931, 1131.

⁵²⁾ Journ. biol. Chemistry 83, 803 [1929]; 85, 785 [1930].

wandlungsprodukte Isoglucal (XXVI) und Protogluical (XXVII) konnten nunmehr von M. Bergmann und Mitarbeitern⁵³⁾ sichergestellt werden, speziell durch Versuch des Isolactal, welches von Kefirauszug in Galaktose und Isoglucal zerlegt wird. Die Acetochlorverbindung des Isolactals (XXVIII) spaltet in Pyridin HCl ab unter Bildung des Anhydrolactal-tetraacetates (XXIX), das mit Benzopersäure in 4-Tetra-acetyl-galaktosido-3,6-anhydro-fructose (XXX) übergeht. Diese Reaktionsfolge bedeutet also eine neue Verknüpfung von Glucose und Fructose. Das Protogluical erwies sich als identisch mit dem Produkt, das Emil Fischer zuerst in der Hand gehabt und als „Glucal“ bezeichnet hatte.



Die große Wandlungsfähigkeit der Glykale lässt erwarten, daß sie auch in der Natur eine bedeutsame Rolle spielen. Für das Oxyglucal von Maurer⁵⁴⁾ sind Beziehungen zu Naturstoffen bereits aufgefunden. Das Tetraacetyl-2-oxyglucal (XXXI) addiert an der Doppelbindung Chlor. Mit Wasser und Ag_2CO_3 lassen sich die Cl-Atome gegen OH-Gruppen austauschen. Die so entstehenden Glucosonhydratacetate spalten in Berührung mit Pyridin Essigsäure ab unter Bildung von Diacetlykohjisäure (XXXII). Diese Umlagerung zu γ -Pyranderivaten bleibt aus, wenn die OH-Gruppe 4 der Glucose durch eine Ätherbindung ersetzt ist, z. B. bei den entsprechenden Derivaten der Maltose, Cellobiose und Lactose. Durch Hydrierung des Tetraacetyl-2-oxy-glucals bildet sich das Acetat des gleichfalls im Pflanzenreich (in den Fruchtschalen von *Styrax Obassia*) vorkommenden *Styraicins*⁵⁵⁾, der mithin als 1,5-Anhydro-sorbit (XXXIII) aufzufassen ist.

⁵³⁾ M. Bergmann u. W. Freudenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 158 [1931]. L. Zervas u. J. Engler, LIEBIGS Ann. 508, 25 [1934].

* Gl steht für die acetylierte Galaktosido-Gruppe, die bei diesen Umwandlungen nicht in Mitleidenschaft gezogen wird.

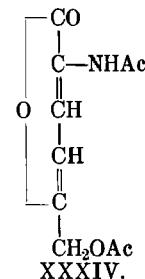
⁵⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1316 [1927]; 62, 332 [1929]; 63, 25 [1930]; 64, 281 [1931]; 66, 995 [1933].

⁵⁵⁾ Zervas, ebenda 63, 1689 [1930].

Aminozucker.

Die Auffindung von Eiweiß-Polysaccharid-verbindungen mit Glucosamin als Komponente im Eierklar⁵⁶⁾ und im Serum⁵⁷⁾ hat dazu angeregt, Zucker und Glucosamin in Peptide einzubauen. Die Kondensation von Acetohalogenen mit den Estern von Aminosäuren und Peptiden hat Maurer⁵⁸⁾ beschrieben. Auf große experimentelle Schwierigkeiten stießen jedoch die diesbezüglichen Versuche mit Glucosamin. Die Synthese gelingt am besten, wenn man das 1,3,4,6-Tetraacetyl-glucosamin M. Bergmanns⁵⁹⁾ mit freier NH₂-Gruppe nach Bertho⁶⁰⁾ mit den Halogeniden von α -Aziidofettsäuren kuppelt und dann die Aziidogruppe zur Aminogruppe reduziert. In die so erhältlichen acetylierten Dipeptide kann man schrittweise weitere Aminosäuregruppen nach dem gleichen Verfahren einführen. Die acetylfreien Peptide könnten allerdings bisher nicht in kristallisiertem Zustand gefaßt werden.

Auch das Studium der Glucosaminsäure führte M. Bergmann⁶¹⁾ zu interessanten Ergebnissen. Bei der Behandlung mit Acetanhydrid und Natriumacetat ging sie unter Verlust von 3 Mol Wasser in das Acetat des ungesättigten Lactons (XXXIV) über, das bei Ver-



seifung NH₃ abspaltete und 2,5-Diketo-6-oxy-capronsäure lieferte. Die Schwermetallkomplexealze der Glucosaminsäure sind auch für therapeutische Zwecke vorgeschlagen worden, da die intravenöse Injektion ihrer Lösungen völlig reizlos verläuft⁶²⁾.

Oligosaccharide.

Die Periode der Konstitutionsaufklärung und der synthetischen Arbeiten war im wesentlichen vor der Berichtszeit abgeschlossen. Die neueren Veröffentlichungen lassen noch keine großen Züge erkennen, sofern sie nicht direkt mit dem Konstitutionsproblem der Polysaccharide (siehe dort) verknüpft sind. — Alle Bemühungen um die Synthese des Rohrzuckers haben sich bisher als vergeblich erwiesen⁶³⁾. Das einzig verbürgte Kondensationsprodukt ist die Isosaccharose. Die Konfiguration ihrer Trehalosebindung und die Ringstruktur ihres Fructosekomplexes sind noch ungeklärt. Daß die sirupösen Nebenprodukte Rohrzucker enthalten, ist möglich, aber nicht eindeutig bewiesen. Jedenfalls geht aus allen diesen Arbeiten hervor, daß zur Synthese des Rohrzuckers andere Wege eingeschlagen werden müssen als die Kondensation von sirupösen Fructoseacetaten mit Acetobromglucose oder Tetraacetylglucose.

⁵⁶⁾ P. A. Levene u. Mori, Journ. biol. Chemistry 84, 49 [1929].

⁵⁷⁾ Cl. Rimington, Biochemical Journ. 23, 430 [1929]; 25, 1062 [1931]. ⁵⁸⁾ Ztschr. physiol. Chem. 206, 125 [1932].

⁵⁹⁾ M. Bergmann u. L. Zervas, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 975 [1931]; 65, 1201 [1932].

⁶⁰⁾ LIEBIGS Ann. 485, 127 [1931]; 495, 113 [1932]. Ztschr. physiol. Chem. 222, 189 [1933].

⁶¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2428 [1931].

⁶²⁾ Chem. Fabrik Sandoz, D. R. P. 564 437, Kl. 12 q.

⁶³⁾ Irvine, Oldham u. Skinner, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1279, 3609 [1929]; 54, 1079 [1932].

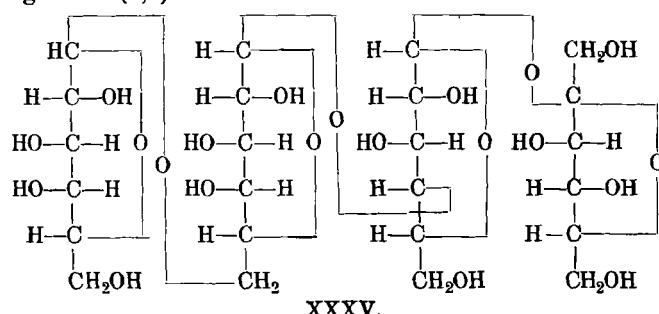
Die Überproduktion an Rohrzucker hat dazu angezeigt, nach technischen Verwendungszwecken zu suchen. Cox⁶⁴⁾ hat dazu drei Vorschläge gemacht: Verwendung von Octacetylrohrzucker zu plastischen Massen, Umwandlung in Lävulinsäureester, die als Lösungsmittel für verschiedene Zwecke brauchbar erscheinen, und schließlich Zusatz des Rohrzuckers zu Kalkmörtel, wodurch eine erhöhte Bindekraft erzielt werden soll. Ihre praktische Brauchbarkeit bleibt abzuwarten.

Für die Physiologie ist wichtig die Entdeckung von zwei Isomeren der Lactose in der Frauenmilch: *Glycolactose* und *Allolactose*⁶⁵⁾, von denen letztere eine β -d-Galaktosido-d-glucose und vielleicht identisch ist mit der von Helferich und Sparnberg⁶⁶⁾ aus Acetobromglucose und 1,2,3,4-Tetraacetyl-glucose synthetisierten δ - β -d-Galaktosido-d-glucose.

Die Konstitution der Cellobiose wurde durch die Synthese bestätigt. Helferich und Bredereck⁶⁷⁾ gewannen das Heptaacetyl- β -methyl-celllobiosid durch Kondensation von 2,3,6-Triacetyl- β -methyl-glucosid mit Acetobromglucose und K. Freudenberg und W. Nagai⁶⁸⁾ die Cellobiose selbst durch Kupplung von Acetobromglucose mit Lävoglucosan.

Die Turanose, das Disaccharidspaltstück der Melezitose, wurde von Hudson und Pacsu⁶⁹⁾ kristallisiert erhalten und genauer untersucht. Sie ist nicht 6-Glucosido-fructose, sondern 5-a-d-Glucosido-(1,5)-fructose, die Melezitose danach 5-a-d-Glucosido-(1,5)-fructosido-(1,5)-glucosid-(1,5). Die Fructosekomponente der Turanose kann sowohl in der Lactolform, als auch in der Ketonmodifikation vorliegen, denn das Disaccharid gibt eine Tri-trityl-Verbindung, enthält also drei freie primäre Carbinolgruppen.

Die Stachyose, ein Tetrasaccharid aus Stachys tuberifera, besteht aus 2 Mol d-Galaktose und je 1 Mol d-Glucose und d-Fructose. Ihre Konstitution wurde von M. Onuki⁷⁰⁾ gemäß XXXV ermittelt. Die wie im Rohrzucker gebundene Fructosekomponente ist leicht hydrolytisch abspaltbar. Das resultierende Trisaccharid, die Manninotriose, ist damit gleichfalls in seiner Struktur als 6-d-Galaktosido-(1,5)-4-d-galaktosido-(1,5)-d-glucose-(1,5) erkannt.



Polysaccharide.

Nachdem sich herausgestellt hat, daß die für niedrigmolekulare Stoffe ausgearbeiteten physikalischen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung auf die Polysaccharide nicht anwendbar sind, erübrigt es sich, auf

⁶⁴⁾ Ind. Engin. Chem. 25, 967, 968 [1933]; ebenda (New Edition) 10, 149 [1933].

⁶⁵⁾ M. Polonowski u. A. Lespagnol, Compt. rend. Soc. Biologie 102, 793 [1929]; 104, 555, 557 [1930]. Compt. rend. Acad. Sciences 192, 1319 [1931]; 195, 465 [1932].

⁶⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 806 [1933].

⁶⁷⁾ Ebenda 64, 2411 [1931].

⁶⁸⁾ Ebenda 66, 27 [1933]. Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2519 [1930]; 53, 3099 [1931]; 54, 3649 [1932]; 55, 2451, 3018 [1933].

⁶⁹⁾ Chem. Ztrbl. 1932, II, 1007; 1933, II, 367.

die zahlreichen Arbeiten über diesen Gegenstand einzugehen. Ebenso hat die röntgenographische Methode versagt, soweit man sie zur Lösung von chemischen Konstitutionsfragen heranziehen wollte. Alle grundlegenden Erkenntnisse sind einzig und allein der analytischen und präparativen Chemie zu verdanken. Damit soll jedoch keineswegs die Bedeutung der physikalischen Methoden geschmälert werden, die sie für die Charakterisierung und Identifizierung hochmolekularer Verbindungen, sowie für die Auffindung rein physikalischer Gesetzmäßigkeiten an ihnen besitzen.

In jüngster Zeit haben wir zwei neue, recht milde Abbaumethoden in der Polysaccharidchemie kennengelernt, die Spaltung mit Wasser und CO₂ unter Druck und die Alkoholyse mit Glykol oder Glycerin bei 140°. Beide sind nur auf leichter spaltbare Kohlenhydrate anwendbar, z. B. die erste auf Stärke⁷¹⁾ und Inulin⁷²⁾, die zweite auf Stärke⁷³⁾, Glykogen⁷⁴⁾, Lichenin⁷⁵⁾ und Inulin⁷⁶⁾, doch haben sie noch nicht zur Isolierung definierter höherer Zwischenprodukte des Abbaus geführt.

Die größten Erfolge hatte in dieser Hinsicht die Hydrolyse der Cellulose mit höchst konzentrierter Salzsäure; L. Zechmeister und G. Tóth⁷⁷⁾ konnten aus den Spaltprodukten neben Cellobiose drei höhere Oligosaccharide, eine Cellotriose, identisch mit der Procetlose von Bertrand und Benoist, eine Cellotetraose und Cellohexaose in kristallisiertem Zustand isolieren. Dieselben Spaltstücke erhielten diese Forscher aus Tunicin⁷⁸⁾, der Cellulose der Tunicaten. Pflanzliche und tierische Cellulose hat also das gleiche Bauprinzip. Nicht ganz so glücklich waren sie bei der Übertragung des Verfahrens auf das Chitin⁷⁹⁾. Hier gelang ihnen nur die Abtrennung einer Chitobiose und Chitotriose und zwar wiederum aus Chitin tierischer und pflanzlicher Herkunft.

Zu den gleichen Ergebnissen führte die milde Acetylyse der Cellulose und Stärke und die Ummethylierung des entstandenen Acetatgemisches. K. Freudenberg und Mitarbeiter⁸⁰⁾ isolierten dabei das Dekamethyl- β -methyl-cellotriosid und Trimethyl- β -methyl-cellotetraosid, von denen das erste auch synthetisch aus 1-Chlor-heptamethyl-cellulose und 2,3,6-Trimethyl- β -methyl-glucosid aufgebaut werden konnte. Aus Stärke wurden auf diesem Wege zwar nicht kristallisierte, aber im Hochvakuum destillierbare Methyläther der Tri- und Tetrasaccharidstufe erhalten. Die Isocellulose von Ost erwies sich als Gemisch von Cellobiose und Cellotriose. Zu derselben methylierten Cellotriose und Cellotetraose gelangten W. N. Haworth und Mitarbeiter durch milde Acetylyse der Trimethylcellulose⁸¹⁾, während sie aus Trimethylstärke und Trimethylglykogen neben methylierter Maltose nur das methylierte

⁷¹⁾ M. A. Dewey u. N. W. Kruse, Ind. Engin. Chem. 23, 1436 [1931].

⁷²⁾ E. C. Kleiderer u. D. T. Englis, ebenda 23, 332 [1931].

⁷³⁾ E. Berner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 1333 [1933].

⁷⁴⁾ E. Berner u. O. G. Dahl, Chem. Ztrbl. 1934, I, 1187.

⁷⁵⁾ E. Berner, LIEBIGS Ann. 500, 52 [1932].

⁷⁶⁾ E. Berner, ebenda 505, 58 [1933]. H. H. Schlubach u. H. Elsner, ebenda 497, 201 [1932].

⁷⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 854 [1931]; 66, 269 [1933].

⁷⁸⁾ Ztschr. physiol. Chem. 215, 267 [1933].

⁷⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2028 [1931]; 65, 161 [1932]. Ztschr. physiol. Chem. 223, 53 [1934].

⁸⁰⁾ LIEBIGS Ann. 494, 41, 63 [1932]. Vgl. auch W. N. Haworth u. Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London 1932, 2368.

⁸¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1931, 821, 824.

lierte Trisaccharid fassen konnten⁸²⁾). Die Acetolyse des Chitins gab die Chitobiose, identisch mit der von Zechmeister und Tóth, deren Konstitution von M. Bergmann und Mitarbeitern⁸³⁾ über die Chitobiosäure festgestellt wurde. Die eine Glucosaminkomponente greift in glucosidischer Bindung am C-Atom 4 der anderen Glucosaminhälfte ein. Die Chitobiose ist also ein Analogon der Maltose und Cellobiose. Cellulose, Stärke, Glykogen und Chitin sind mithin nach demselben Prinzip aufgebaut und bestehen aus langen Ketten von pyroiden Glucosemolekülen. Es besteht kein Grund zu der Annahme, daß in der Cellulose die Glucosebindungen verschiedene Konfigurationen besitzen, sie dürften durchweg β -glucosidisch sein, in Stärke und Glykogen α -glucosidisch.

Der letzte Schritt zur vollständigen Lösung des Konstitutionsproblems ist die Feststellung der Länge dieser Ketten. Das eine Endglied muß bei der Methylierung vier Methylgruppen aufnehmen und bei der Hydrolyse infolgedessen 2,3,4,6-Tetramethyl-glucose liefern. Die Ausbeute an dieser Verbindung kann daher als Maßstab der Kettenlänge (natürlich als Mittelwert für eine polymer-homologe Reihe) betrachtet werden. Mit Hilfe dieser Methode kamen Haworth und Mitarbeiter zu folgenden Ergebnissen: Cellulose⁸⁴⁾ enthält etwa 200 Glucosekomplexe (Mol.-Gewicht 30 000), Amylose und Amylopektin⁸⁵⁾ etwa 24, Glykogen⁸⁶⁾ etwa 12. Partiell abgebaute Cellulose gab methylierte Cellodextrine, deren Hauptfraktion etwa 20—25, deren kleinere Bruchstücke 11—14 Glucosekomplexe enthalten⁸⁷⁾. Dazu stimmen die Befunde M. Bergmanns⁸⁸⁾, der in solchen Dextrinen die andere Endgruppe, nämlich die freie Glucosekomponente durch Jodtitration nach Willstätter-Schudel erfaßte.

Ob diese Zahlen aber für die Polysaccharide selbst ein richtiges Bild geben, ist noch umstritten und zwar aus zwei Gründen: 1. Kennen wir noch nicht den Bau des anderen Endgliedes der Kette. Reine Cellulose und Stärke haben keine reduzierenden Eigenschaften. Das andere Endglied dürfte also kaum ein freier Glucosekomplex sein, obgleich dies bei der Cellulose wegen ihres großen Moleküls schwer zu entscheiden ist. 2. Die Methylether der Cellulose und Stärke werden aus den Acetaten gewonnen. Daß bei dieser Umwandlung kein Kettenbruch stattfindet, zeigte Staudinger⁸⁹⁾ durch Viscositätsmessungen. Bei der Darstellung der acetylierten Kohlehydrate kann aber leicht eine Aufspaltung der Kette erfolgen. Wahrscheinlich sind die Unstimmigkeiten zwischen der chemischen und der viscosimetrischen Methode darauf zurückzuführen. Für die Cellulose kommt nämlich Staudinger zu einem mittleren Mol.-Gewicht von etwa 70 000, d. h., mehr als doppelt so hoch wie Haworth mit seiner chemischen Methode.

Bei der Übertragung der Endgruppenbestimmung auf das Inulin ist die Ausbeute an 1,3,4,6-Tetramethyl-fructopyranose der Maßstab für die Kettenlänge, die sich nach Haworth⁹⁰⁾ zu 30 Fructosekomplexen ergibt. Die bei der Säurehydrolyse des Inu-

lins auftretenden drei Fructoseanhydride⁹¹⁾ sind Reversionsprodukte und als dimere 1,2-Fructofuranose-anhydride aufzufassen. Sie bilden sich nicht bei der fermentativen Spaltung des Inulins, bei der nach R. Weidenhagen⁹²⁾ restlose Auflösung zu Fructose erfolgt.

Eines dieser drei Fructoseanhydride begleitet das Inulin in den Tobinamburknollen⁹³⁾. Ein anderes, Irisin, gewann Schlubach⁹⁴⁾ aus den Wurzelknollen von Iris pseudoacorus, polymere Fructoseanhydride, Sinistrin A und B aus Meerzwiebeln⁹⁵⁾, und aus den Blättern von Yucca filamentosa⁹⁶⁾. Das methylierte Sinistrin liefert bei der Hydrolyse 3,4,6-Trimethyl-fructofuranose, dürfte also zum größten Teil aus einem Polysaccharid der Fructofuranose nach Art des Inulins bestehen, das methylierte Irisin dagegen 1,3,4,6-Tetramethyl-fructofuranose und eine noch unbekannte Dimethylfructose. Es verkörpert also ein anderes Aufbauprinzip als Inulin. Einem dritten Typus gehört das Polygalan an, das Bacillus mesentericus aus Rohrzucker produziert⁹⁷⁾. Sein Methylierungsprodukt gibt bei der Spaltung eine unbekannte Trimethylfructose. Aus den Knollen von Asphodelusarten isolierten H. Colin und C. Neyron⁹⁸⁾ das Asphodelosid, ein in Wasser lösliches Kohlenhydrat, das bei der Hydrolyse in fünf Teile Fructose und einen Teil Glucose zerfällt.

Hemicellulosen.

Unter dieser Bezeichnung faßt man bekanntlich eine Gruppe hochmolekularer Kohlenhydrate zusammen, die als konstante Begleiter der Cellulose auftreten, aber wesentlich leichter löslich und spaltbar sind. Die Gewinnung einheitlicher Produkte ist infolge ihrer kolloidalen Eigenschaften sehr erschwert, ihre Zusammensetzung schwankt daher in weiten Grenzen, sogar bei derselben Pflanzenart in Abhängigkeit von der Vegetationsperiode. Als Bruchstücke können auftreten: Glucose, Galaktose, Mannose, Xylose, Arabinose, Rhamnose, vielleicht auch andere Methylpentosen, die aber noch nicht identifiziert sind, und Uronsäuren, speziell Glucuronsäure und Galakturonsäure. In einigen Fällen sind auch geringe Mengen von Ketosen gefunden worden, jedoch sind sie praktisch bedeutungslos. F. W. Norris und I. A. Preece⁹⁹⁾ haben ein Trennungsverfahren ausgearbeitet, das in der fraktionierten Fällung der mit Essigsäure angesäuerten Alkaliextrakte mit Aceton und weiteren Zerlegung der Fraktionen über die Kupfersalze mittels Fehlingscher Lösung besteht, aber auch noch keine restlose Aufteilung ermöglichte. Bei der Weizenkleie gelang ihnen zwar die Isolierung eines Pentosans, das bei der Hydrolyse nur Xylose und Arabinose lieferte. Die übrigen Fraktionen enthielten dagegen noch andere Zucker und Uronsäuren. Das gleiche gilt für die Hemicellulosen des Maiskolbens und aus Phaseolus mungo¹⁰⁰⁾. M. Lüdtke¹⁰¹⁾

⁸¹⁾ R. F. Jackson u. Mitarb., Bur. Stand. Jl. Res. 3, 27 [1928]; 5, 733 [1930]; 6, 709 [1931]. W. N. Haworth u. H. R. L. Streight, Helv. chim. Acta 15, 693 [1932].

⁸²⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 82, 912 [1932].

⁸³⁾ H. H. Schlubach u. H. Knoop, LIEBIGS Ann. 504, 19 [1933].

⁸⁴⁾ Ebenda 504, 30 [1933].

⁸⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1491 [1929].

⁸⁶⁾ Ztschr. physiol. Chem. 198, 153 [1931].

⁸⁷⁾ H. Hibbert, R. St. Tipson u. F. Brauns, Canad. Journ. Res. 4, 221 [1931].

⁸⁸⁾ Bull. Soc. chim. France (4) 49, 1542 [1931].

⁸⁹⁾ Biochemical Journ. 24, 59, 973 [1930].

¹⁰⁰⁾ S. Miki, Bull. agric. chem. Soc. Japan 7, 69 [1931]. Chem. Ztrbl. 1932, I, 1913.

¹⁰¹⁾ Cellulosechemie 12, 307 [1931].

⁸²⁾ Journ. chem. Soc. London 1931, 1342.

⁸³⁾ Naturwiss. 19, 20. Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2436 [1931].

⁸⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 2270.

⁸⁵⁾ Ebenda 1932, 2375.

⁸⁶⁾ Ebenda 1932, 2277.

⁸⁷⁾ Ebenda 1932, 2372.

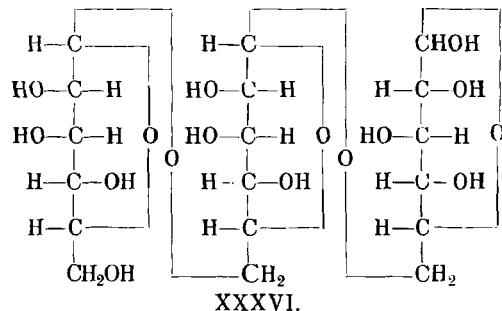
⁸⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 316 [1930].

⁸⁹⁾ Ebenda 67, 84 [1934].

⁹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 2384.

ist dagegen die Trennung der Hemicellulose aus grünem Winterweizen in ein Glucan und ein Xylan gelungen. Im reifen Winterweizen ist nur Xylan vorhanden. Seine daraus abgeleitete Ansicht, alle Hemicellulosen seien nur Gemische von einheitlich gebauten polymeren Zucker- oder Uronsäureanhydriden, wird aber widerlegt durch Beobachtungen von E. Anderson¹⁰²⁾. Er extrahierte aus Baumwollsamenhülsen mit 7%iger Natronlauge eine Hemicellulosefraktion mit viel Xylose und wenig Glucuronsäure, die bei der Hydrolyse eine Aldobiuronssäure aus Xylose und Glucuronsäure lieferte. Ebenso betrachten L. Sands und W. Y. Gary¹⁰³⁾ die Hemicellulosen des Mesquiteholzes als Polyyloso-methoxyuronsäuren. Aus Lärchenholz isolierten L. E. Wise und Mitarbeiter¹⁰⁴⁾ ein wasserlösliches Arabogalaktan mit 82% Galaktose. Die einfachste Hemicellulose, die wir bisher kennen, ist das Xylan aus Esparto-gras¹⁰⁵⁾, dessen Dimethyläther bei der Spaltung mit methylealkoholischer HCl 90% 2,3-Dimethyl-methyl-d-xylopyranosid liefert. Auf Grund der langsam verlaufenden Sprengung des Moleküls ist anzunehmen, daß die Xyloseeinheiten auch im Xylan pyroide Ringstruktur besitzen. Es ist also völlig analog der Cellulose gebaut, nur die Kettenlänge ist noch unbekannt.

Für den durchaus nicht immer einheitlichen Aufbau der Hemicellulosen spricht auch das Konjakumannan, ein Reservekohlenhydrat in den Knollen einer japanischen Araceenart. Es ist ein Hexosan aus Glucose und Mannose und gibt bei milder Hydrolyse ein Trisaccharid aus 2 Mol Mannose und 1 Mol Glucose. Seine Konstitution wurde von K. Nishida und H. Hashima¹⁰⁶⁾ entsprechend XXXVI aufgeklärt. Diese



Trisaccharidkomplexe sind im Hexosan derart zusammengefügt, daß die Glucosekomponente des einen glucosidisch in die OH-Gruppe 4 (nicht 6!) der endständigen Mannosekomponente des anderen eingeklinkt ist. — Ein Mannogalaktan fand K. M. Daoud¹⁰⁷⁾ in den Samen des Bockshornklees (*Trigonella foenum graecum*), das die beiden Zuckerkomponenten im äquimolekularen Verhältnis enthält, aber nach C. R. Harihara Iyer und R. N. Sastri¹⁰⁸⁾ in reinem Zustand frei von Kiesel- und Phosphorsäure ist.

Gummiarten, Schleimstoffe, Pektine.

Aus *Gummiarabicum* gewannen C. L. Butler und L. H. Cretcher¹⁰⁹⁾ sowie M. Heidelberger und F. E. Kendall¹¹⁰⁾ durch milde Hydrolyse neben Galaktose,

¹⁰²⁾ Journ. biol. Chemistry 91, 559; 94, 39 [1931].

¹⁰³⁾ Ebenda 101, 573 [1933].

¹⁰⁴⁾ Ind. Engin. Chem. 22, 362 [1930]; 25, 184 [1933]. Cellulosechemie 14, 20 [1933].

¹⁰⁵⁾ H. A. Hampton, W. N. Haworth u. E. L. Hirst, Journ. chem. Soc. London 1929, 1739.

¹⁰⁶⁾ Chem. Ztbl. 1931, I, 295; 1932, II, 2633.

¹⁰⁷⁾ Biochemical Journ. 26, 255 [1932].

¹⁰⁸⁾ Chem. Ztbl. 1934, I, 1660.

¹⁰⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 151, 1519 [1929].

¹¹⁰⁾ Journ. biol. Chemistry 84, 639 [1929].

Arabinose und Rhamnose eine Glucurono-galaktose, in der die Glucuronsäure glykosidisch an das C-Atom 6 der Galaktose gebunden ist¹¹¹⁾. Über den Aufbau des Mesquite-Gummis sind wir durch die Untersuchungen von E. Andersen und L. Otis¹¹²⁾ besser orientiert. Er ist das Salz einer Säure, die aus 4 Mol Arabinose, 3 Mol Galaktose und 1 Mol einer Methoxyglucuronsäure besteht. Die vier Arabinosegruppen hängen unmittelbar zusammen und werden bei milder Hydrolyse gemeinsam abgespalten, während eine Methyl-glucurono-trigalaktose übrigbleibt. Aus dieser kann schrittweise je eine Galaktosegruppe abgetrennt werden bis zur Methylglucurono-galaktose. Die Methoxylgruppe ist ätherartig, also an den C-Atomen 2,3 oder 4 der Uronsäure gebunden.

Die Schleimstoffe haben bisher so große präparative Schwierigkeiten bereitet, daß wir nur ihre einfachsten Bruchstücke kennen. Aus Flachssamen-schleim isolierten E. Anderson und J. A. Crowder eine d-Galakturonol-rhamnose¹¹³⁾. Die Hydrolysenprodukte des Leinsamenschleims sind 1-Galaktose, d-Glucose, l-Rhamnose, d-Xylose, l-Arabinose und d-Galakturonsäure¹¹⁴⁾. Der Schleim des weißen Senfs (*Brassica alba*) enthält 55,6% Cellulose, Galaktose, Rhamnose, Arabinose und methoxylhaltige Uronsäuren¹¹⁵⁾.

Über die Pektinstoffe wissen wir dank den Untersuchungen F. Ehrlichs und Mitarbeiter¹¹⁶⁾ besser Bescheid. Die Pektine der Zuckerrübe, der Orangenschale, der Johannis- und Erdbeere dürften im wesentlichen gleichartig sein. Die eigentliche Pektinsäure besteht aus einem Kernstück von 4 Mol Galakturonsäure, an dem je 1 Mol d-Galaktose und l-Arabinose sowie zwei esterartig gebundene Methoxyl- und Acetylgruppen sitzen. Sie ist meist mit einem Tetra-araban vergesellschaftet, das wohl schon beim Lösen in Wasser durch die gleichzeitig vorhandenen Fermente (Pektasen) abgespalten wird und leicht abgetrennt werden kann. Auch das Kernstück selbst, die Tetragalakturonsäure, läßt sich durch vorsichtige Hydrolyse herauslösen, die 4 Galakturonsäuremoleküle hängen also direkt zusammen, ähnlich wie im Mesquitegummi die 3-Galaktose- und die Galakturonsäurekomponenten. Bei Johannisbeere und Erdbeere, bei denen das Pektin zum großen Teil im Fruchtsaft gelöst und dem Angriff der Fermente besonders stark ausgesetzt ist, erfolgt auch der Abbau während der Isolierungsarbeiten in höherem Maße als beim Rüben- und Citruspektin.

Überblickt man also die Reihe Cellulose, Reservekohlenhydrate, Hexosane, Hemicellulose, Gummistoffe, Schleimstoffe und Pektine, so ist sie durch zwei wichtige Größen charakterisiert: 1. Abnahme des Molekulargewichtes, 2. Zunahme des Oxydationsgrades. Die Beziehungen der einzelnen Gruppen zueinander sind aber zweifellos komplizierter Art als man nach dieser Aufstellung vielleicht erwarten könnte. Sicher ist nur, daß die Pentosane vorläufig das letzte Glied dieser Abbau-

¹¹¹⁾ S. W. Challinor, W. N. Haworth u. E. L. Hirst, Journ. chem. Soc. London 1931, 258.

¹¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4461 [1930].

¹¹³⁾ Ebenda 52, 3711 [1930].

¹¹⁴⁾ E. Andersen, Journ. biol. Chemistry 100, 249 [1933].

¹¹⁵⁾ K. Bailey u. F. N. Norris, Biochemical Journ. 26, 1609 [1932].

¹¹⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1974 [1929]. Biochem. Ztschr. 212, 162 [1929]. Zellstoff u. Papier 10, 21 [1930].

reihe darstellen. Auffallen muß, daß man die Ketosen in diesem Schema nicht antrifft. Es gibt zwei Erklärungen dafür: 1. Sie werden infolge ihrer größeren Labilität im Dunkelstoffwechsel der Pflanze wieder veratmet und liefern dabei die Energie zum Aufbau der hochmolekularen Kohlenhydrate und 2. sie werden in Lignin verwandelt^{117).}

In niederen Pflanzen, den Algen, finden sich Kohlenhydrate der Galaktose, zum Teil wie der Agar in Form von Salzen ihrer Schwefelsäure-halbester¹¹⁸⁾, und der Fucose¹¹⁹⁾. Daneben kommen auch Uronsäuren vor. So isolierten Nelson und Cretcher¹²⁰⁾ die Alginsäure, die bei der Hydrolyse d-Mannuronsäure liefert. Diese Uronsäure wurde in höheren Pflanzen bisher nicht angetroffen.

Auch Bakterien vermögen hochmolekulare Kohlenhydrate aus Zucker zu produzieren. Die Synthese eines Polylävans wurde bereits erwähnt. Über den Aufbau eines stark rechts drehenden, wasserlöslichen Kohlenhydrats aus Glucose berichteten J. H. Birkenshaw und H. Raistrick¹²¹⁾. Daß Acetobacter xylinum aus Hexosen, Mannit und Glycerin sogar echte Cellu-

¹¹⁷⁾ H. Wislicenus u. H. Hempel, Cellulosechemie 14, 149 [1933]. Es sei jedoch dazu bemerkt, daß noch verschiedene andere Ansichten über die Ligninbildung vertreten werden, worauf aber im Rahmen dieses Berichts nicht eingegangen werden kann.

¹¹⁸⁾ W. Z. Hassid, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 4163 [1933].

¹¹⁹⁾ W. L. Nelson u. L. H. Cretcher, Journ. biol. Chemistry 94, 147 [1931].

¹²⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1914 [1929]; 52, 2130 [1930].

¹²¹⁾ Philos. Trans. Roy. Soc. London [B] 220, 1 [1931]; Chem. Ztbl. 1932, I, 1109.

lose erzeugt, wurde von H. Hibbert und Mitarbeitern¹²²⁾ entdeckt. In den Kohlenhydraten der Zellwände von Bakterien tritt neben reinen Glucanen bereits Glucosamin als Komponente auf¹²³⁾, das bei den höheren Pflanzen fehlt. Besondere Bedeutung für die Immunitätsforschung erlangte das Kohlenhydrat aus den Zellwänden der Tuberkelbazillen, das nach O. T. Avery und W. F. Goebel¹²⁴⁾ bei der Hydrolyse eine Aldobionsäure, nach G. A. Cr. Gough¹²⁵⁾ jedoch nur Mannose, Arabinose und Galaktose liefern soll. Mit diesem Kohlenhydrat gelingt die aktive Immunisierung von Tieren gegen Pneumokokken, besonders wenn es auf irgendeine Weise mit einem Protein gekuppelt ist.

In der Tierwelt tritt die Bedeutung der höheren Kohlenhydrate als integrierender Gewebsbestandteil mit zunehmender Differenzierung immer mehr zurück. Bei den Wirbeltieren spielt nur noch das Glykogen als Reservestoff eine Rolle. Das einzige andere höhere Kohlenhydrat, das bisher im Serum und Ovomucoid entdeckt worden ist, besteht aus Mannose und Glucosaminsäure¹²⁶⁾. Bei der Hydrolyse liefert es ein Trisaccharid aus 2 Molekülen Mannose und 1 Molekül Glucosamin.

[A. 36.]

¹²²⁾ Canad. Journ. Res. 4, 372 [1931]; Journ. Amer. chem. Soc. 53, 3907 [1931].

¹²³⁾ A. G. Normann, W. H. Peterson u. R. C. Houtz, Biochemical Journ. 26, 1934, 1946 [1933].

¹²⁴⁾ Journ. exp. Med. 54, 431, 437 [1931]; 58, 731 [1933].

¹²⁵⁾ Biochemical Journ. 26, 248 [1932].

¹²⁶⁾ P. A. Levene u. A. Rothen, Journ. biol. Chemistry 84, 63 [1929].

Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie.

(Eingeg. 11. April 1934.)

Auszug aus dem vierten Bericht, der die zwölf Monate vom 30. September 1932 bis zum 30. September 1933 umfaßt. Die Kommission besteht aus: Prof. G. P. Baxter, Cambridge (Mass., USA.), als Vorsitzendem; Mme. Prof. P. Curie, Paris; Prof. O. Hönnigschmid, München; Prof. P. Lebeau, Paris; Prof. R. J. Meyer, Berlin.

Im Hinblick auf die Tatsache, daß sich inzwischen eine „Atomkommission“ der Internationalen Union konstituiert hat, soll von jetzt an über die Fortschritte auf dem Gebiet der Isotopenforschung nur insoweit berichtet werden, als sie die Atomgewichtstabelle beeinflussen.

Folgende Änderungen werden in der Tabelle vorgenommen:

	1933	1934
Kalium	39,10	39,096
Arsen	74,93	74,91
Selen	79,2	78,96
Indium	114,8	114,76
Tellur	127,5	127,61
Caesium	132,81	132,91
Ytterbium	173,5	173,04
Osmium	190,8	191,5

Atomgewichte 1934.

	Symbol	Ordnungs-zahl	Atom-gewicht		Symbol	Ordnungs-zahl	Atom-gewicht
Aluminium	Al	13	26,97	Brom	Br	35	79,916
Antimon	Sb	51	121,76	Cadmium	Cd	48	112,41
Argon	Ar	18	39,944	Caesium	Cs	55	132,91
Arsen	As	33	74,91	Calcium	Ca	20	40,08
Barium	Ba	56	137,36	Cassiopeium	Cp	71	175,0
Beryllium	Be	4	9,02	Cer	Ce	58	140,13
Blei	Pb	82	207,22	Chlor	Cl	17	35,457
Bor	B	5	10,82	Chrom	Cr	24	52,01

	Symbol	Ordnungs-zahl	Atom-gewicht		Symbol	Ordnungs-zahl	Atom-gewicht
Dysprosium	Dy	66	162,46	Quecksilber	Hg	80	200,61
Eisen	Fe	26	55,84	Radium	Ra	88	225,97
Erbium	Er	68	167,64	Radon	Rn	86	222
Europium	Eu	63	152,0	Rhenium	Re	75	186,31
Fluor	F	9	19,000	Rhodium	Rh	45	102,91
Gadolinium	Gd	64	157,3	Rubidium	Rb	37	85,44
Gallium	Ga	31	69,72	Ruthenium	Ru	44	101,7
Germanium	Ge	32	72,60	Samarium	Sm	62	150,43
Gold	Au	79	197,2	Sauerstoff	O	8	16,0000
Hafnium	Hf	72	178,6	Scandium	Sc	21	45,10
Helium	He	2	4,002	Schwefel	S	16	32,06
Holmium	Ho	67	163,5	Selen	Se	34	78,96
Indium	In	49	114,76	Silber	Ag	47	107,880
Iridium	Ir	77	193,1	Silicium	Si	14	28,06
Jod	J	53	126,92	Stickstoff	N	7	14,008
Kalium	K	19	39,096	Strontium	Sr	38	87,63
Kobalt	Co	27	58,94	Tantal	Ta	73	181,4
Kohlenstoff	C	6	12,00	Tellur	Te	52	127,61
Krypton	Kr	36	83,7	Terbium	Tb	65	159,2
Kupfer	Cu	29	63,57	Thallium	Tl	81	204,39
Lanthan	La	57	138,92	Thorium	Th	90	232,12
Lithium	Li	3	6,940	Thulium	Tm	69	169,4
Magnesium	Mg	12	24,32	Titan	Ti	22	47,90
Mangan	Mn	25	54,93	Uran	U	92	238,14
Molybdän	Mo	42	96,0	Vanadium	V	23	50,95
Natrium	Na	11	22,997	Wasserstoff	H	1	1,0078
Neodym	Nd	60	144,27	Wismut	Bi	83	209,00
Neon	Ne	10	20,183	Wolfram	W	74	184,0
Nickel	Ni	28	58,69	Xenon	X	54	131,3
Niob	Nb	41	93,3	Ytterbium	Yb	70	173,04
Osmium	Os	76	191,5	Yttrium	Y	39	88,92
Palladium	Pd	46	106,7	Zink	Zn	30	65,38
Phosphor	P	15	31,02	Zinn	Sn	50	118,70
Platin	Pt	78	195,23	Zirkonium	Zr	40	91,22
Praseodym	Pr	59	140,92				

[A. 49.]