

Versuchen zur Darstellung kristallisierter Mannobiose-Derivate konnte einwandfrei gezeigt werden, daß die Angaben Pringsheims¹⁾ über die partielle enzymatische Hydrolyse des Mannans zum Disaccharid auf einem Irrtum beruhen und hierbei nur Mannose-Derivate entstehen. Dagegen gelang es (wenn auch erst unter erheblich schärferen Aufarbeitungsbedingungen als nach Pringsheim²⁾), die Mannobiose aus dem Acetylsgemisch als Osazon zu isolieren, das in etwa 30%iger Ausbeute entstand und einheitlich kristallisierte. Die außerdem in etwa 80%iger Reinheit gewonnene freie Mannobiose und das aus ihr erhaltenen Acetat ließen sich jedoch nicht zur Kristallisation bringen. — 2. Die Konfiguration der Mannobiose mußte also über das Osazon bestimmt werden. Trotz der bei Osazonen häufig beobachteten komplizierten Mutarotationen (Überlagerung mehrerer Gleichgewichte) zeigten vergleichende Berechnungen der Drehwerte der bekannten Disaccharid-osazone (Maltose, Cellobiose, Lactose) deren Brauchbarkeit für Konfigurationsbestimmungen in Methanol und weniger gut, doch auch noch eindeutig, in Pyridinalkohol als Lösungsmittel. Aus dem Vergleich mit den anderen Disacchariden ergab sich für das Mannobiosazon und auch für das freie Kohlenhydrat eindeutig β -Konfiguration, die damit auch für Mannan weitgehend sichergestellt war. — 3. Zum Schluß wurde die Ursache der früher beobachteten außerordentlich großen Abweichungen von den Hudsonschen Superpositionsregeln besprochen. Verschiedene Berechnungsarten der Polysacchariddrehwerte, bei denen die von Freudenberg für die Gültigkeit der Superpositionsregeln geforderte möglichst große Ähnlichkeit der zu vergleichenden asymmetrischen C-Atome in verschiedenem Maße erfüllt waren, zeigten das überraschende Ergebnis, daß 1. die erwartete Genauigkeitssteigerung der Berechnung mit wachsender Ähnlichkeit der Verbindungen ausblieb, 2. die Mannose-Derivate allgemein bedeutend größere Abweichungen zeigten als die entsprechenden Glucose-Derivate, und 3. diese größeren Abweichungen mit einer erheblich größeren Lösungsmittelabhängigkeit der Mannose-Drehwerte verbunden waren. Zur Erklärung dieses Befundes wurde angenommen, daß der Drehwert einer Verbindung sich aus einem konstitutiven Anteil, der etwa dem Drehwert der gasförmigen Verbindung entspricht, und einem diesem überlagerten Lösungsmittelanteil zusammensetzt. Letzterer kann auch bei konstitutiv ähnlichen Verbindungen infolge des verschiedenen Baues der Solvathüllen verschieden sein und bewirkt dadurch die Abweichungen von den Superpositionsregeln. Durch Auswahl geeigneter Lösungsmittel läßt sich dieser Einfluß zurückdrängen, und es wurden z. B. bei den methylierten Kohlenhydraten in Benzol die günstigsten, in Chloroform die ungünstigsten Werte beobachtet. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes ergibt sich auch auf dem Wege des optischen Vergleichs für Mannan eindeutig die β -Konfiguration.

Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung.

Heidelberg, den 9. Mai 1938.

Vorsitz: R. Kuhn.

W. Kikuth, Elberfeld: „Neue Ergebnisse der Chemo-therapie der Malaria.“

Vortr. behandelt eingangs die Grundlagen der Chemo-therapie und weist auf die besonderen bei der Bekämpfung der Protozoeninfektionen erzielten Erfolge hin. Bei der in diese Klasse gehörigen Malaria wird die chemotherapeutische Bekämpfung durch die verschiedene Resistenz der einzelnen Entwicklungsformen der Tropicaparasiten erschwert. So greift das älteste Chemo-therapeuticum, das Chinin (und in gleicher Weise das synthetische Atebrin, 2-Methoxy-6-chlor-9- α -diäthylamino-8-pentylamino-acridin) die ungeschlechtlichen Entwicklungsformen, die im Blut vorkommenden Schizonten, an. Im Plasmochin (N-Diäthylamino-isopentyl-8-amino-6-methoxy-chinolin) wurde ein Mittel gefunden, das die Geschlechtsformen, die im Blut vorkommenden Gameten, selektiv

¹⁾ Pringsheim u. Mitarb., Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 140, 299 [1924]; Z. Biochem. 164, 117 [1925].

²⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 128, 205 [1922].

angreift. Wenn auch die Schizonten allein Ursache der Krankheitserscheinungen sind, so ist die Vernichtung der Gameten doch im Hinblick auf die Unterbindung der Infektion der Anophelesmücken von Wichtigkeit. Da das Plasmochin in den erforderlichen Dosen gelegentlich unerwünschte Nebenwirkungen wie Methämoglobinbildung zeigt, wurde die Suche nach besseren Präparaten fortgesetzt. Vortr. entwickelte aus der als Prüfobjekt bekannten Vogelmalaria einen neuen Test, der auf der Beobachtung der Geißelung der Mikrogametozyten beruht (diese männlichen Zellen gehen zur Befruchtung in je 4—8 Geißelfäden über, ein Vorgang, den man Geißelung nennt). Die Geißelung unterbleibt, wenn der Wirt eine einzige Dosis von Plasmochin erhalten hat. Die Versuchstechnik ist außerordentlich schwierig und zur reihenweisen Prüfung vieler Präparate nicht geeignet. In jahrelanger Arbeit gelang es Vortr. trotzdem, eine neue Verbindung aufzufinden, die in diesem Test eine dem Plasmochin überlegene geißelungshemmende Wirkung ausübt. Diese Verbindung zeichnet sich durch gute Verträglichkeit aus; sie wurde unter dem Namen Certuna auch klinisch mit besten Erfolgen verwendet. Certuna wird als ein Dialkylamino-oxychinolyl-aminobutan deklariert. Es ist heute durch kombinierte Anwendung der synthetischen Präparate Atebrin und Certuna möglich, jeden einzelnen Fall von Malaria in 5—7 Tagen zu heilen, die Rückfallrate stark herabzusetzen und gleichzeitig die Infektionsquelle zu verstopfen. Das Problem eines vorbeugenden Heilmittels bedarf noch der Lösung, da sich bisher alle Mittel während der Inkubationszeit als unwirksam erwiesen haben. Anscheinend beruht das darauf, daß die Malaria-parasiten neben dem bekannten Entwicklungszyklus in den roten Blutkörperchen noch einen anderen in Zellen der inneren Organe aufweisen.

Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem.

Colloquium am 21. Juni 1938.

R. Kohlhaas und K. H. Soremba, Berlin: „Der Feinbau des n-Triakontans nach röntgenographischen Untersuchungen.“ (Ref. Dr. Kohlhaas.)

Im Rahmen der von P. A. Thießen geleiteten Untersuchungen des Instituts über die Erkundung des festen Zustandes organischer Verbindungen wurde die Röntgenuntersuchung des n-Triakontans durchgeführt unter Berücksichtigung der von A. Müller aufgestellten Regel über den Bau kristalliner langkettiger Paraffine mit gerader oder ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen. Diese Regel stützt sich auf die mit Paraffineinkristallen bisher einzigen Untersuchungen an $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$. Einkristalle des n-Triakontans, auf dessen Reindarstellung besonderer Wert gelegt wurde, zeigen die den langkettigen aliphatischen Verbindungen eigentümliche rautenförmige Erscheinungsform. Die thermische Untersuchung der Einkristalle ergab eine bei $59,3^\circ$ verlaufende reversible Umwandlung in Übereinstimmung mit früheren Befunden an pulverförmigem Material. Die Röntgenuntersuchungen ergeben einen rhombischen Elementarkörper mit zentrierten Basisflächen. Raumgruppe ist D_{2h}^{18} . Die Elementarzelle enthält vier Moleküle, von denen je zwei entsprechend der großen Identitätsperiode in der c-Richtung zu Bimolekülen verknüpft sind. Die Intensitätsdiskussion führt zu folgenden charakteristischen Werten: $1,26 \text{ \AA} \pm 0,04 \text{ \AA}$ für die Kettenperiode, $1,57 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}$ für den Durchmesser des Kohlenstoffatoms und $106 \pm 4^\circ$ für den Winkel zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen. Sehr wahrscheinlich wird gemacht, daß die (110)-Ebene die Zick-Zack-Kette enthält. Die kleinste Entfernung von CH_3 -Gruppen benachbarter Moleküle beträgt 3 \AA , der Abstand der Enden zweier aufeinanderfolgender Moleküle $4,2 \text{ \AA}$. Die oben erwähnte Regel von A. Müller, welche sich nur auf die Untersuchung von $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ gründet, gilt nicht für die untersuchte Form des n-Triakontans. Es besteht allerdings die Möglichkeit, daß sie für die von Thießen und Schoon untersuchte monokline Modifikation gilt. Weitere Untersuchungen werden entscheiden, wie und in welchem Umfang diese Regel etwa abgeändert oder ergänzt werden muß.