

Tabelle 9.  
Lithiumreichste Verbindungen der Elemente  
I–7 Stellen vor den Edelgasen.

I	II	III	IV	V	VI	VII
Edle Metalle			Anionenbildner			
$\text{LiAg}$	$\text{LiZn}$ $\text{LiCd}$ $\text{LiHg}$	$\text{LiIn}$ $\text{LiTl}$	$\text{LiSn}$ $\text{LiPb}$	$\text{LiAs}$ $\text{LiSb}$ $\text{LiBi}$	$\text{LiSe}$ $\text{LiTe}$	$\text{LiBr}$ $\text{LiJ}$
Legierungsstrukturen			?	$\text{LiAlF}_3$ - od. $\text{BiF}_3$ -Typ	$\text{CaF}_2$ -Typ	$\text{NaCl}$ -Typ
			Valenzmäßig zusammengesetzte Verbindungen mit „nichtmetallischen“ Strukturen			

Verbindungen wie  $\text{Li}_4\text{Pb}$  oder  $\text{Li}_3\text{Bi}$  wird man also besser noch zu den Salzen rechnen, obwohl sie schon metallische Eigenschaften haben. Es sind aber schlechte Metalle, d. h. sie haben nur eine verhältnismäßig geringe Leitfähigkeit. Man braucht sich nicht zu scheuen, solche Verbindungen noch den Salzen zuzurechnen, wenn man bedenkt, daß auch das Steinsalz eine geringe metallische Leitfähigkeit bekommt, wenn man es mit genügend kurzwelligem Licht bestrahlt.

Es kann hier nicht auf die Ergebnisse eingegangen werden, die auf den Gebieten der Thermodynamik und Kinetik von Legierungen erhalten worden sind. Es ist lediglich versucht worden, in ganz groben Zügen und an wenigen Beispielen ein Bild über den heutigen Stand unserer Kenntnisse über die Stöchiometrie und die Konstitution intermetallischer Verbindungen zu entwerfen. Wir stehen

hier erst am Anfang, und viel mühselige Kleinarbeit wird noch zur Vollendung dieses Bildes erforderlich sein. Vier ordnende Gesichtspunkte sind bis jetzt gewonnen: Valenzelektronenkonzentration, Atomgröße, Bauverbände, Fähigkeit zur Anionenbildung. Man kann eine Reihe experimenteller Wege angeben, die uns weiterführen werden. Dazu gehört in erster Linie die röntgenographische Feststellung von Strukturanalogien intermetallischer Verbindungen und ihr Vergleich mit den Atomeigenschaften, ferner gehören dazu magnetische Messungen und vor allem auch Affinitätsbestimmungen. Durch Verfeinerung der Strukturanalyse wird man zu genaueren Aussagen über die Verteilung der Elektronendichte zwischen den Atomen in intermetallischen Verbindungen gelangen, und es ist sehr zu wünschen, daß die schönen Untersuchungen von *Grimm, Brill* u. Mitarb.<sup>11)</sup> in Oppau bald nach dieser Richtung ausgedehnt werden.

Der Fernerstehende, der nur die Fortschritte der empirischen Metalltechnik vor Augen hat, wird vielleicht nach dem Nutzen solcher Arbeit fragen. Wir treiben aber auch in der Wissenschaft eine Politik auf weite Sicht, und wir erstreben durch Grundlagenforschung eine umfassende Theorie, weil sie uns dem höchsten Ziel aller Wissenschaft näherbringt. Es besteht darin, Neues vorauszusagen. Für die Metallkunde wird sich dann die Möglichkeit zur planmäßigen Synthese metallischer Bau- und Werkstoffe mit vorgegebenen Eigenschaften eröffnen. Damit aber wird alle Grundlagenforschung letzten Endes zur Zweckforschung auf weite Sicht.

[A. 93.]

<sup>11)</sup> H. G. Grimm, R. Brill, C. Hermann u. Cl. Peters, Naturwiss. 26, 29, 479 [1938].

## Neuere Ergebnisse aus der Kohlenhydratchemie<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. F. MICHEEL

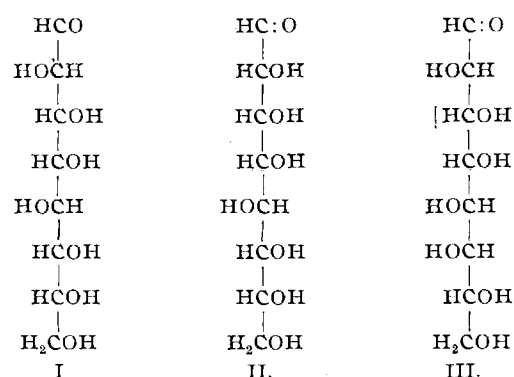
Chemisches Institut der Universität Münster (Westfalen)

Eingeg. 15. November 1938

Die Chemie der Mono- und Oligo-saccharide ist gekennzeichnet durch zwei Perioden besonders bedeutungsvoller Forschung, die unterbrochen und umschlossen sind von Zeiten ruhigerer Fortschritte. Die erste dieser Phasen liegt im letzten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts und ist im wesentlichen gekennzeichnet durch die konstitutive und konfigurative Aufklärung der Mono-saccharide. Sie ist verknüpft mit dem Namen *Emil Fischer*. Die zweite Phase liegt ungefähr in der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrzehnts. In ihr wurde die noch offene Frage der Spannweite der Lactolringe und, eng damit zusammenhängend, der Konstitution der Di- und höheren Oligo-saccharide gelöst. Diese Arbeiten wurden im wesentlichen durch *Irvine* begonnen und durch *Haworth, Hirst* und ihre Schule durchgeführt. Ganz ähnlich können auch in der Chemie der Poly-saccharide zwei Perioden besonders fruchtbarer Forschung festgestellt werden: Die erste geht auf die Entdeckung des kristallinen Charakters der Cellulose auf Grund röntgenographischer Untersuchungen zurück (1920) und erreichte in der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrzehnts einen gewissen Höhe-

punkt. Die zweite ist seit dem Jahre 1937 zu erkennen; sie führt zum Ergebnis, daß viele Poly-saccharide wahrscheinlich aus verzweigten Ketten von Mono-sacchariden aufgebaut sind. Mit dieser Hervorhebung wichtiger Zeitabschnitte soll jedoch nicht gesagt sein, daß nicht auch in den dazwischenliegenden Zeiten bedeutsame Forschungsergebnisse unsere Kenntnis von den Kohlenhydraten stark gefördert hätten.

**Konfiguration.** Die Zahl der in ihrer Konfiguration nicht geklärten synthetischen höheren Mono-saccharide ist kürzlich um einige vermindert worden. So konnten die Strukturformeln der *d*- $\alpha$ - und der *d*- $\alpha$ - $\beta$ -Glucose<sup>2)</sup> (I u. II), ferner die der *d*- $\alpha$ -Gala-octose<sup>3)</sup> (III) ermittelt werden<sup>4)</sup>.



<sup>1)</sup> Die Anregung zum Schreiben dieser Übersicht ging von der Redaktion aus, und ich folgte ihr, weil mein soeben erschienenes Buch „Chemie der Zucker und Poly-saccharide“ (Leipzig 1939) (im folgenden als „Buch“ zitiert) es mir erlaubt, in bezug auf manche Einzelheiten, die in diesem Rahmen nicht gebracht werden können, dorthin zu verweisen. Es sollen in diesem Aufsatz nur die für einen größeren Leserkreis wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt werden. Manches, was für den Kohlenhydratforscher bedeutungsvoll ist, mußte aus Platzmangel weggelassen werden. Die Einteilung des Stoffes erfolgte nach den gleichen Gesichtspunkten wie in dem genannten Buche.

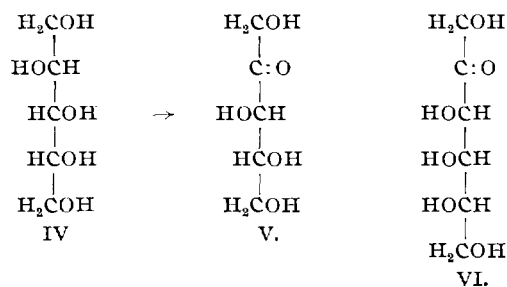
<sup>2)</sup> Hockett u. Hudson, J. Amer. chem. Soc. 60, 622 [1938].

<sup>3)</sup> MacLay, Hann u. Hudson, ebenda 60, 1034 [1938].

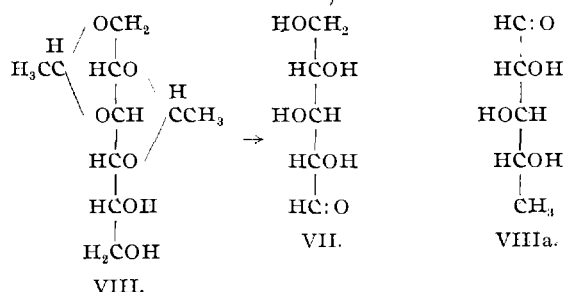
<sup>4)</sup> Über die Nomenklatur siehe Buch, S. 186.

Einen neuartigen Nomenklaturvorschlag für die höheren Mono-saccharide (Heptosen bis Dekosen) machen *Hudson*<sup>5)</sup> und *Votoček*<sup>6)</sup>.

**Darstellung von Mono-sacchariden.** Groß ist die Zahl der Mono-saccharide, die entweder überhaupt neu dargestellt wurden (z. B. Methylosen) oder bisher nur auf kompliziertem Wege, in amorpher Form oder in geringen Mengen zugänglich waren (z. B. *l*-Xylose). Zu nennen wären die *d*-Xylulose<sup>7)</sup> (V) aus *d*-Arabit (IV) mit *Bact. suboxydans* und die *l*-Psicose<sup>8)</sup> (VI) aus Allit mit *Bact. xylinum*; die *l*-

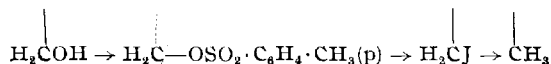


Xylose (VII) aus Di-äthyliden-*d*-sorbit (VIII) oder Mono-benzal-*d*-sorbit<sup>9)</sup> mit Blei-tetracetat; ähnlich die *l*-Threose aus Mono-benzal-*l*-arabit<sup>10)</sup>.



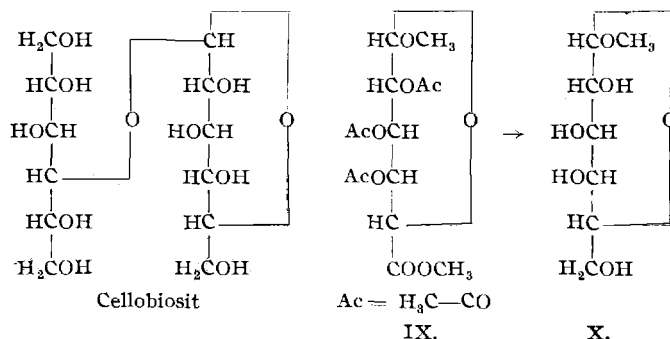
Aus der Zahl der in reiner, kristallisierter Form neu dargestellten Mono-saccharide sind zu erwähnen: die  $\beta$ -*d*- und  $\beta$ -*l*-Allose<sup>11)</sup>, die *d*-Altrose<sup>12)</sup> und die  $\alpha$ -*d*- und die *l*-Tagatose<sup>13)</sup>. Auch das Gebiet der Methylosen ist durch

Als Darstellungsverfahren für Methylosen bewährte sich der schon früher angewandte Weg: Tosylierung<sup>18)</sup> einer primären Hydroxylgruppe in dem zugehörigen Ausgangszucker, Ersatz des Tosylrestes durch Jod und Reduktion<sup>19)</sup>

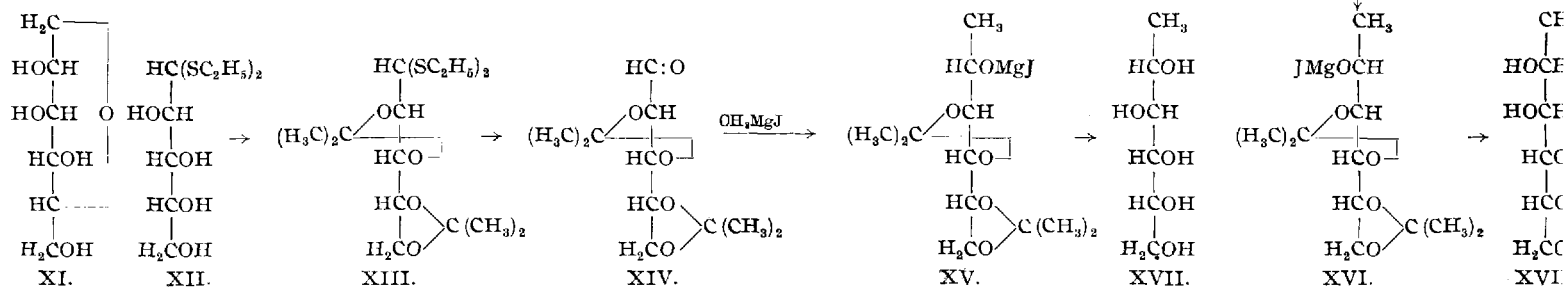


Bei einer größeren Zahl der angeführten Synthesen wurden auch die zugehörigen Carbonsäuren und Alkohole dargestellt. (Weitere Synthesen seltener Zucker finden sich bei den Anhydro-Zuckern).

**Reduktionsprodukte.** Erstmals in kristalliner Form dargestellt wurden die den Di-sacchariden entsprechenden Zuckeralkohole, und zwar der Cellobiosit<sup>20)</sup> und der Lactosit<sup>21)</sup>, durch katalytische Reduktion der betreffenden Di-saccharide. Es handelt sich also um Sorbit-glykoside der



*d*-Glucose bzw. *d*-Galaktose. Bei der Reduktion von Derivaten der *d*-Galakturonsäure zu solchen der *d*-Galaktose hat sich *Raney-Nickel* als Katalysator bewährt<sup>22)</sup>. Aus 1- $\alpha$ -Methyl-2,3,4-triacetyl-*d*-galakturonsäure-methylester (IX) entsteht so unter hydrierender Abspaltung der Essigsäurereste das  $\alpha$ -Methyl-*d*-galaktosid (X). Bei der Hydrierung des entsprechenden Trimethyl-derivates bleiben die Methylgruppen intakt: man erhält das 2,3,4-Tri-methyl- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid.



neue Vertreter bereichert worden: die *d*-Xylo-methylose<sup>14)</sup> (VIIIa), die *d*- und *l*-Tagato-methylose<sup>15)</sup>, die *l*-Sorbo-methylose<sup>16)</sup> und die *d*-Fructo-methylose<sup>17)</sup>.

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. **60**, 1537 [1938].

<sup>6)</sup> Coll. Trav. chim. Tschécoslovaquie **10**, 264 [1938]; Chem. Ztrbl. **1938**, II, 2939.

<sup>7)</sup> Hann, Tilden u. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1201 [1938].

<sup>8)</sup> Steiger u. Reichstein, Helv. chim. Acta **18**, 790 [1935]; *d*-Psicose: ebenda **19**, 184 [1936].

<sup>9)</sup> Appel, J. chem. Soc. London **1935**, 425; v. Vargha, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 18 [1935]; vgl. Buch S. 118.

<sup>10)</sup> Steiger u. Reichstein, Helv. chim. Acta **19**, 1016 [1936]; Buch, S. 119.

<sup>11)</sup> Phelps u. Bates, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1250 [1934]; Austin u. Hummoller, ebenda **55**, 2167 [1933]; **56**, 1153 [1934].

<sup>12)</sup> Richtmyer u. Hudson, ebenda **57**, 1716 [1935].

<sup>13)</sup> Glatthaar u. Reichstein, Helv. chim. Acta **20**, 1537 [1937]; Khouvine u. Tomoda, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **205**, 736 [1937].

<sup>14)</sup> Levene u. Compton, J. biol. Chemistry **111**, 325 [1935]; Buch, S. 146.

<sup>15)</sup> Barnett u. Reichstein, Helv. chim. Acta **20**, 1529 [1937]; **21**, 913 [1938].

<sup>16)</sup> Müller u. Reichstein, ebenda **21**, 263 [1938].

<sup>17)</sup> Morgan u. Reichstein, ebenda **21**, 1023 [1938].

<sup>18)</sup> Veresterung mit *p*-Toluolsulfochlorid.

<sup>19)</sup> Siehe Buch, S. 146.

<sup>20)</sup> Levene u. Kuna, Science, New York, **85**, 550 [1937]; vgl. auch Karrer u. Büchi, Helv. chim. Acta **20**, 86 [1937].

<sup>21)</sup> Wolf from u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **60**, 571 [1938].

<sup>22)</sup> Levene u. Mitarb., Science, New York, **86**, 332, 381 [1937]; J. biol. Chemistry **122**, 198, 203 [1938].

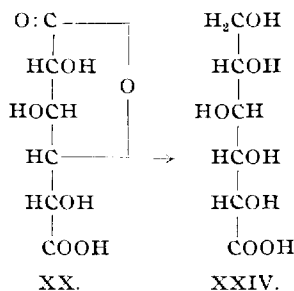
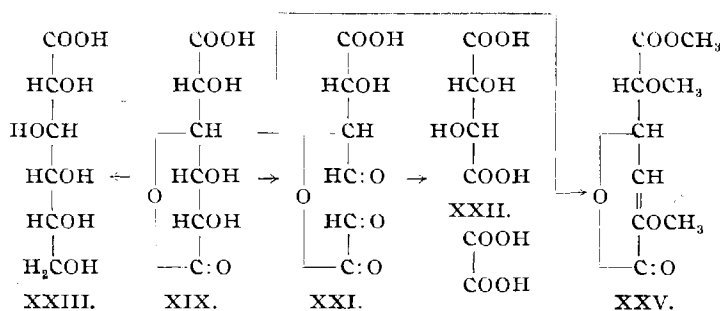
<sup>23)</sup> Siehe Buch, S. 170.

<sup>24)</sup> W. Freudenberg u. Rogers, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1602 [1937].

<sup>25)</sup> Sutter u. Reichstein, Helv. chim. Acta **21**, 1210 [1938].

**Oxydationsprodukte.** Die außerordentlich schwer zugängliche *l*-Threonsäure läßt sich durch Oxydation aus Mono-aceton-*l*-ascorbinsäure<sup>26)</sup> in erträglicher Ausbeute gewinnen; die isomere *d*-Erythronsäure wurde aus *d*-Isoascorbinsäure durch Umsetzen mit Phenyl diazoniumchlorid gewonnen<sup>27)</sup>. Vollständig acetylierte Aldonsäuren (Pentacetyl-hexonsäuren) und ihre Derivate (Chloride, Amide) wurden z. T. im Zusammenhang mit Synthesen von 2-Keto-säuren und Analogen der Ascorbinsäure (siehe später) dargestellt<sup>28,29)</sup>. Die Chloride scheinen am bequemsten über die Aldonsäureamide  $\rightarrow$  Pentacetyl-albonsäure-amide  $\xrightarrow{\text{HNO}_2}$   $\rightarrow$  Pentacetyl-albonsäuren zugänglich zu sein<sup>29)</sup>. Auch vom Aldose-oxim aus kann man über das acetylierte Nitril und das acetylierte Amid zu den voll-acetylierten Säuren gelangen<sup>30)</sup>.

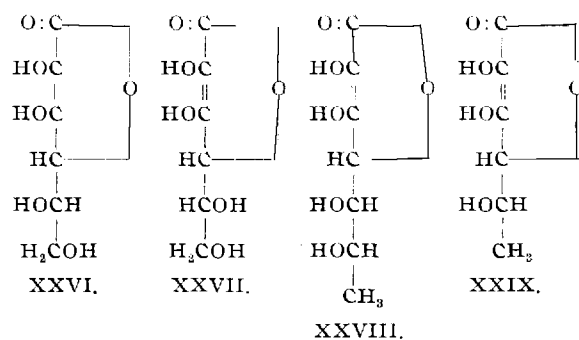
Aus der Chemie der Di-carbonsäuren können die Lactone zweier Säuren Erwähnung finden: Einmal ist es das Mannozuckersäure-dilacton, dessen eigentümliche Reaktionsweise trotz weiterer Untersuchung noch keine restlos befriedigende Erklärung gefunden hat<sup>31)</sup>; andererseits hat die Untersuchung der Lactone der Zuckersäure weitgehende Aufklärung gebracht<sup>32)</sup>. Es zeigte sich, daß das Lacton vom Schmp. 130—132° nicht die Formel XX, sondern die Formel XIX hat<sup>33)</sup>. Dies folgt aus seiner Oxydation mit Überjod-



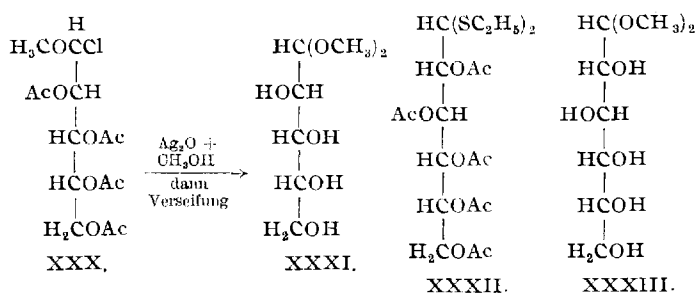
säure<sup>34)</sup>: sie führt zu einem Glyoxylsäure-derivat der *l*-Threonsäure, das durch weitere Oxydation mit Hypobromit Oxalsäure und *d*-Weinsäure (XXII) bildet. Das Lacton der Formel XX müßte bei der gleichen Reaktionsfolge *meso*-Weinsäure geben. Bestätigt wurde diese Formel für XIX durch Isolierung des Lactons XX vom Schmp. 90° (mit  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>35)</sup>). Bei der Reduktion liefert XIX die *d*-Gluconsäure (XXIII), XX die *l*-Gulonsäure (XXIV). Bemerkenswert ist die Umsetzung von XIX mit Diazomethan: sie führt

zu einem methylierten Lactonester einer ungesättigten Di-carbonsäure (XXV)<sup>36)</sup>.

Bedeutenden Umfang haben die Synthesen von 2-Ketoaldon-säuren erlangt, weil diese leicht in Stoffe vom Typ der *l*-Ascorbinsäure (XXVI) übergeführt werden können. Gewöhnlich wird dazu der übliche Gang der Ascorbinsäuresynthesen eingeschlagen<sup>37)</sup>. Ferner führte die Umsetzung vollständig acetylierter Aldonsäure-chloride zu den Cyaniden von  $\alpha$ -Ketosäuren und deren Verseifung zu 2-Ketoaldon-säuren selbst<sup>38)</sup>. Es wurde eine größere Zahl von Analogen der *l*-Ascorbinsäure gewonnen und auf ihre physiologische Wirksamkeit geprüft. Als antiscorbutisch erwiesen sich lediglich die *d*-Arabo-ascorbinsäure (Iso-ascorbinsäure)<sup>39)</sup> (XXVII) mit  $\frac{1}{20}$ , die *l*-Rhamno-ascorbinsäure<sup>40)</sup> (XXVIII) mit  $\frac{1}{10}$  und die 6-Desoxy-*l*-ascorbinsäure<sup>41)</sup> (XXIX) mit  $\frac{1}{3}$  der Dosis der *l*-Ascorbinsäure.



**Derivate der Carbonyl-gruppe.** Während die Zucker bekanntlich im Gegensatz zu den gewöhnlichen Aldehyden und Ketonen bei der Acetalisierung keine echten Acetale, sondern Glykoside bilden, gelingt die Darstellung echter Acetale auf Umwegen entweder durch Umsetzung der Acetochlorverbindung des Hemi-acetals der  $\alpha$ -Form eines Zuckers mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und Methanol<sup>42)</sup> (*d*-Arabinose-dimethyl-acetal XXX  $\rightarrow$  XXXI)



oder bequemer aus den vollständig acetylierten Mercaptalen durch Ersatz der  $\text{SC}_2\text{H}_5$ -Reste durch  $\text{OCH}_3$ -Reste mit Hilfe von  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{CdCO}_3$  oder  $\text{Hg}_2\text{O}$  in Methanol<sup>43)</sup> (Glucose-dimethyl-acetal XXXII  $\rightarrow$  XXXIII). Auch ein krist. Dimethyl-acetal der *d*-Fructose ist bekannt<sup>44)</sup>.

<sup>26)</sup> Reichstein, Helv. chim. Acta 18, 602 [1935].

<sup>27)</sup> Erlbach, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 534 [1935].

<sup>28)</sup> Cook u. Major, J. Amer. chem. Soc. 58, 2410, 2474 [1936].

<sup>29)</sup> Robbins u. Upson, ebenda 60, 1788 [1938].

<sup>30)</sup> Hurd u. Sowden, ebenda 60, 235 [1938].

<sup>31)</sup> Rehorst, Naturwiss. 25, 13 [1937], u. frühere.

<sup>32)</sup> O. Th. Schmidt u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2402 [1937]; 71, 493 [1938].

<sup>33)</sup> Die Formel XX wurde ihm bis dahin zuerteilt, weil E. Fischer u. Piloty (Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 521 [1891]) aus einem *l*-Zuckersäure-lacton, das aber nicht kristallin war, im wesentlichen *l*-Gulonsäure XXIV erhielten (Reduktion der Lactongruppe).

<sup>34)</sup> Über weitere Oxydationen mit Überjodsäure siehe später: Ermittlung der Ringlage und Konfiguration am C<sub>1</sub>.

<sup>35)</sup> Sutter u. Reichstein, Helv. chim. Acta 21, 1210 [1938].

<sup>36)</sup> O. Th. Schmidt u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2402 [1937]; 71, 493 [1938].

<sup>37)</sup> Zusammengefaßt Buch, S. 45 ff.

<sup>38)</sup> Major u. Cook, J. Amer. chem. Soc. 58, 2477 [1936]; bei einer analogen Synthese am Diäthyliden- $\alpha$ -xylonsäure-chlorid gelingt der Umsatz mit Cyanid jedoch nicht; Gaetzi u. Reichstein, Helv. chim. Acta 21, 188 [1938].

<sup>39)</sup> Reichstein, Grüßner u. Oppenauer, ebenda 17, 510 [1934]; Dalmer u. Moll, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 222, 216 [1934].

<sup>40)</sup> Reichstein, Schwarz u. Grüßner, Helv. chim. Acta 18, 353 [1935].

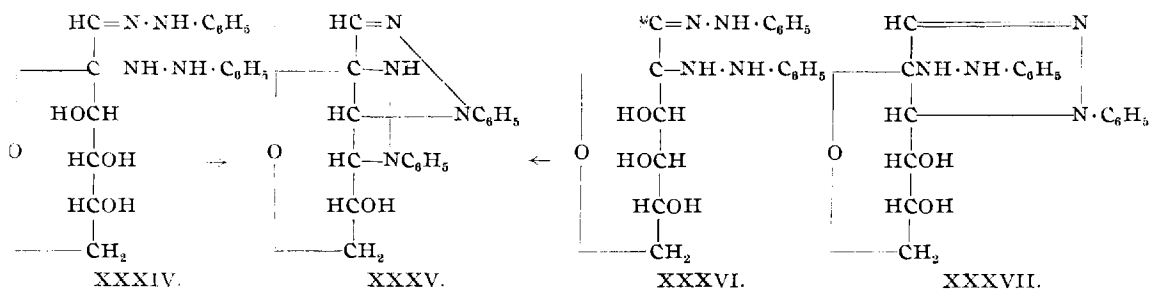
<sup>41)</sup> Müller u. Reichstein, ebenda 21, 263 [1938].

<sup>42)</sup> Hudson u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 59, 1124 [1937].

<sup>43)</sup> Wolfson u. Mitarb., ebenda 60, 132, 854 [1938]; Campbell u. Link, J. biol. Chemistry 122, 635 [1938].

<sup>44)</sup> Pacsu, J. Amer. chem. Soc. 60, 2277 [1938].

Die noch recht wenig erforschte Chemie der Osazone hat wichtige Fortschritte gemacht. Als beste Formel für das *d*-Glucosazon muß eine solche mit einem Fructo-pyranose-ring angesehen werden<sup>45)</sup> (XXXIV). Diese trägt dem Rechnung, daß bei der Acetylierung aus *d*-Glucosazon ein Tetraacetat gewonnen wird, das 3 Acetylgruppen am Sauerstoff und eine am Stickstoff trägt; ferner tritt mit Trityl-chlorid keine



Reaktion ein (Fehlen einer primären OH-Gruppe). Entsprechende Formeln gelten auch für andere Phenylsazone. Bemerkenswert sind Anhydro- und Di-anhydro-verbindungen, die sich aus Osazonen (bzw. ihren Acetaten) bilden<sup>46)</sup>. Aus Osazonen werden mit anhydrierenden Mitteln (z. B. Ameisensäure) Pyrazolderivate erhalten (XXXVII ist z. B. das Derivat aus *d*-Glucosazon). Durch Entacetylierung der erwähnten Osazon-acetate erhält man Di-anhydro-verbindungen<sup>47)</sup>, die 2 hydrierte Pyrazol-ringe enthalten: aus *d*-Glucosazon (XXXIV) und *d*-Galaktosazon (XXXVI) entsteht das gleiche Di-anhydro-produkt (XXXV). Zu erwähnen sind ferner Untersuchungen über Dehydro-osazone<sup>48)</sup>, die sich nach neueren Untersuchungen sehr leicht bilden<sup>49)</sup> (Dehydrierung in alkalischer Lösung mit Luftsauerstoff).

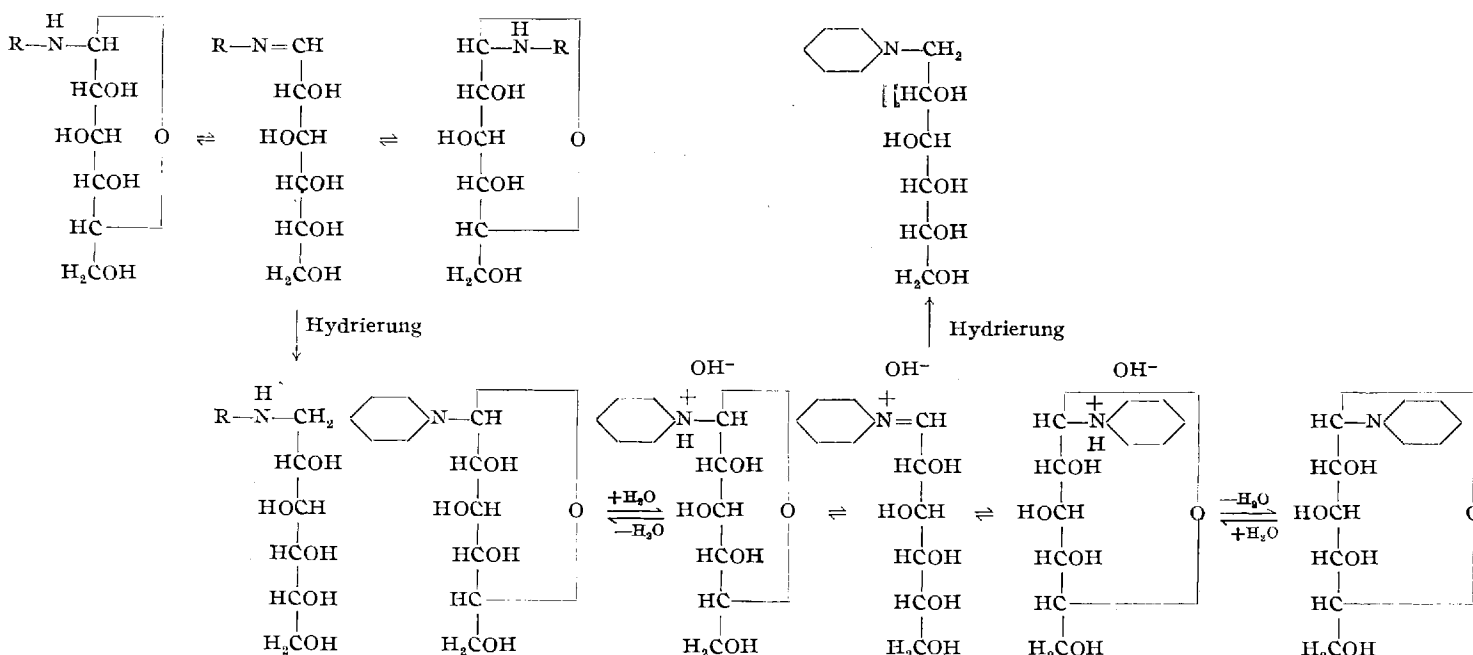
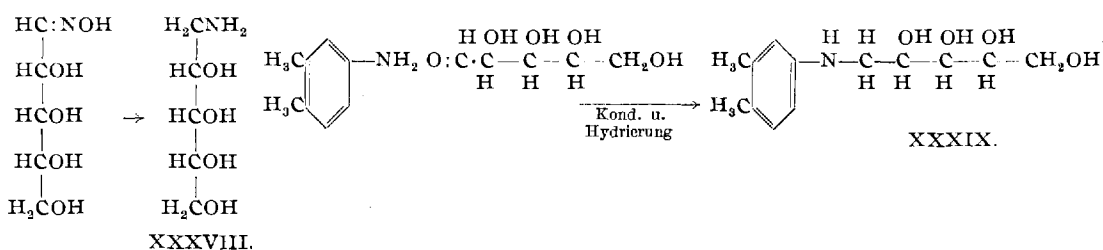
Für die Darstellung der Osone, die für die Synthese von Ascorbinsäure und ihre Analogen wichtig sind, wird ein neues

Verfahren beschrieben, nach dem die Aldosen mit Cupriacetat in guter Ausbeute dehydriert werden<sup>50)</sup>.

Besonderes Interesse haben die Oxime und die Verbindungen gefunden, die aus Zucker durch Kondensation mit Aminen entstehen, weil ihre Hydrierungsprodukte Ausgangsstoffe für die Synthese des Lactoflavin (Vitamin B<sub>2</sub>) und seiner Analogen sind<sup>51)</sup>. Dargestellt wurden insbes. das *d*-Ribamin (XXXVIII) und seine aromatischen Abkömmlinge (z. B. XXXIX). Dabei erwies sich in vielen Fällen Ammoniumchlorid, in anderen Salzsäure als guter Katalysator für die Kondensation von Aldosen mit den aromatischen Aminen<sup>52)</sup>.

Die Untersuchung der Kondensationsprodukte von Zuckern mit tertiären Aminen hat ferner neue Gesichtspunkte für die Mutarotation erbracht<sup>53)</sup>. Während gewöhnlich nur solche Kondensationsprodukte, die am N-Atom noch ein H-Atom tragen, mutarotieren (Zwischenprodukte: Schiff'sche Base) und zu Amin-derivaten hydrierbar sind, erwiesen sich auch Kondensationsprodukte mit starken tertiären Aminen (Piperidin Dibenzylamin) als muta-

rotierend und hydrierbar. Die Ursache dafür ist in der Bildung der quaternären Ammoniumbase bzw. ihres Salzes bei Gegenwart von Wasser bzw. Säure zu erblicken. Die Formeln mögen dies erläutern:



<sup>45)</sup> Percival, J. chem. Soc. London 1935, 1398; 1936, 1770; 1938, 1385; Diels u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1189 [1938].

<sup>46)</sup> Diels u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 519, 157 [1935]; 525, 94 [1936].

<sup>47)</sup> Percival, J. chem. Soc. London 1936, 1770; 1938, 1384.

<sup>48)</sup> v. Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 2751 [1880].

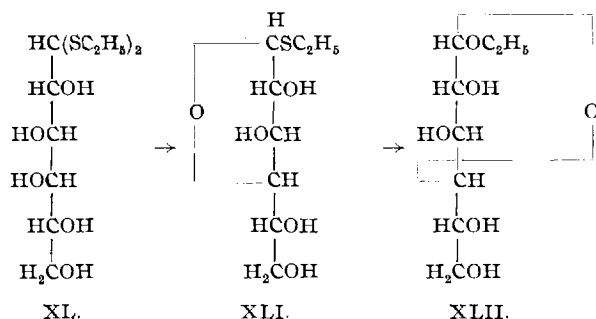
<sup>49)</sup> Diels u. Mitarb., ebenda 71, 1189 [1938].

<sup>50)</sup> Weidenhagen, Z. Wirtschaftsgruppe Zuckerind. 87, 711 [1937].

<sup>51)</sup> Kuhn u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1939, 2084 [1934]; 68, 166, 625, 1282, 1765 [1935]; 70, 747, 769, 773 [1937]; 71, 621 [1938]; Karrer u. Mitarb., ebenda 68, 216 [1935]; Helv. chim. Acta 18, 69, 522, 908, 1143, 1343, 1435 [1935]; 20, 1016 [1937] u. a.

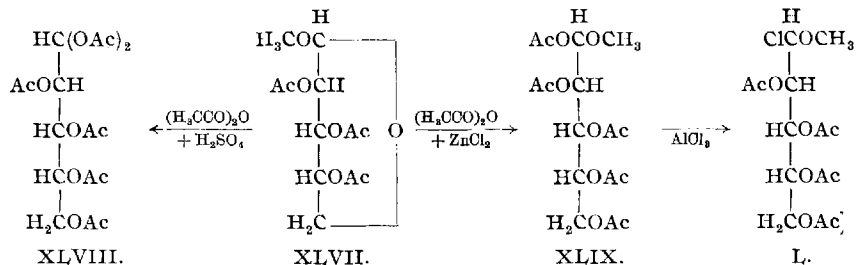
<sup>52)</sup> Näheres bei R. Kuhn u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 769, 773 [1937]. <sup>53)</sup> Kuhn u. Birkhofer, ebenda 71, 1535 [1938].

**Glykoside und Äther.** Furanoside waren nach dem von E. Fischer<sup>54)</sup> entdeckten Verfahren nur in unreiner, amorpher Form zu erhalten und sind auch nach jüngeren Methoden nur in beschränkter Zahl auf verhältnismäßig großem Umwege in kristalliner Form zugänglich<sup>55)</sup>. Ein recht einfaches Verfahren, das allgemeiner Anwendung fähig zu sein scheint, gestattet jetzt ihre Darstellung aus den Mercaptalen, die in den betreffenden Alkoholen gelöst bei Gegenwart von  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{HgO}$ <sup>56)</sup> in Furanoside übergehen können. Zwischenprodukte können die Thio-glykoside (1,4) sein ( $\text{XL} \rightarrow \text{XLII}$ ).



Bisher galt als wesentliches Unterscheidungsmerkmal zwischen Pyranosiden und Furanosiden, daß letztere mit einer um etwa zwei Zehnerpotenzen größeren Geschwindigkeit als erstere hydrolysiert werden<sup>57)</sup>. Diese bei Glykosiden von Aldosen gefundene Regelmäßigkeit findet sich nicht bei den Pyranosiden und Furanosiden der Fructose. *d*-Fructose-methyl- und -benzyl-pyranosid werden mit einer Geschwindigkeit von der Größe des Rohrzuckers hydrolysiert<sup>58)</sup>. Die außerordentlich leichte Hydrolysierbarkeit des Rohrzuckers ist also nicht ausschließlich auf die Furanosestruktur seines Fructoseils zurückzuführen. Auch Glykoside der 3,6-Anhydro-galaktose (1,5) oder 3,6-Anhydroglucose (1,5) werden mit einer ähnlichen Geschwindigkeit wie Furanoside hydrolysiert<sup>59)</sup>.

Für die Darstellung von Methyl-äthern der Zucker ist ein Verfahren zu erwähnen, das sich gegenüber den klassischen Methoden (Methyljodid und Silber-oxyd bzw. Dimethyl-sulfat und Alkali) durch seine Milde auszeichnet, aber trotzdem sehr wirkungsvoll ist: Überführen des Zuckers in flüssigem Ammoniak in die Alkaliverbindung und Methylieren mit Methyljodid<sup>60)</sup>. Auch auf Poly-saccharide ist diese Methylierungsmethode anwendbar (siehe dort).



gewonnen werden können, wenn man diese oder ihre Acetate mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (4%) behandelt<sup>67, 68)</sup> (XLVII  $\rightarrow$  XLVIII). Hingegen wird mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid oder wenig Schwefelsäure (0,16%) zwar ebenfalls der Lactolring geöffnet; es bleibt jedoch die Methoxylgruppe unter Bildung des Acetates eines Halb-acetals erhalten (XLIX). Letztere Verbindung gibt mit Aluminiumchlorid unter Ersatz des Methoxyls durch Chlor ein Derivat vom Verhalten und der Art der Aceto-chlor-zucker<sup>68)</sup> (L). Groß ist die Zahl der alljährlich neu hergestellten Zucker-ester. Einige, die von allgemeiner Bedeutung sind, seien hervorgehoben. An Stelle der Toluol-

<sup>60)</sup> Zusammenstellung wichtiger derartiger Reaktionsfolgen, Buch, S. 103 ff.

<sup>61)</sup> Bredereck, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 777, 2299 [1935].

<sup>62)</sup> Wolfrom u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **58**, 1781, 1783 [1936]; Cook u. Major, ebenda **58**, 2474 [1936].

<sup>63)</sup> Major u. Cook, ebenda **58**, 2410 [1936]; vgl. auch Uenzelmann, Diss. Göttingen 1930.

<sup>64)</sup> Buch, S. 134.

<sup>65)</sup> Wolfrom, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2498 [1935].

<sup>66)</sup> Micheel, Ruhkopf u. Suckfüll, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1523 [1935]; Wolfrom, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2498 [1935]; Pirie, Biochemical J. **80**, 374 [1936].

<sup>67)</sup> Freudenberg u. Soff, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 264 [1937].

<sup>68)</sup> Montgomery, Hann u. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1124 [1937].

<sup>54)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1980 [1914].

<sup>55)</sup> Haworth u. Mitarb., J. chem. Soc. London **1929**, 2796, **1932**, 2254; Buch, S. 88.

<sup>56)</sup> Green u. Passu, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1205 [1937]; **60**, 2056 [1938].

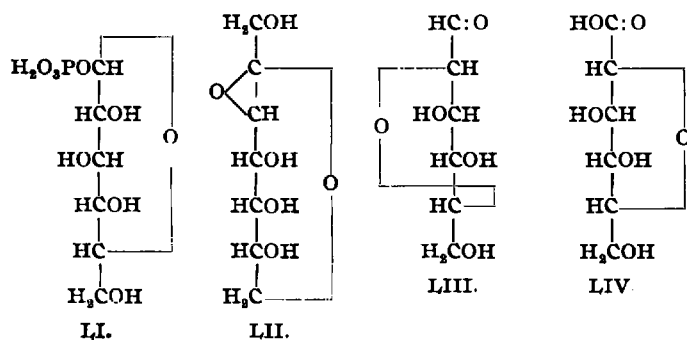
<sup>57)</sup> Vgl. Buch, S. 89.

<sup>58)</sup> Purves u. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1170 [1937].

<sup>59a)</sup> Peat u. Wiggins, J. chem. Soc. London **1938**, 1088; Hands u. Peat, Nature **142**, 797 [1938]; Percival, Sommerville u. Forbes, Nature **142**, 797 [1938].

<sup>60)</sup> Muskat, J. Amer. chem. Soc. **56**, 693 [1934].

sulfosäure-ester<sup>69</sup>) („Tosyl“-ester) werden neuerdings auch Methan-sulfosäure-ester („Mesyl“-ester) dargestellt<sup>70</sup>). Von den biologisch wichtigen Phosphorsäure-estern ist der aus Warm- und Kaltblütermuskel isolierbare Glucose-1-phosphorsäure-ester<sup>71</sup>) („Cori“-ester) (LI) und ein aus Gäransätzen dargestellter Ketoheptose-mono-phosphorsäure-ester<sup>72</sup>) zu nennen. Während die Rolle des letzteren bei der alkoholischen Gärung noch völlig unbekannt ist, ist der erstere ein wichtiges Vorprodukt des biologischen Zuckerabbaus. Er geht auf enzymatischem Wege leicht in Hexose-6-phosphorsäure über.



Aus der Chemie der Zuckeranhydride ist das schon längere Zeit bekannte Anhydrid der Sedo-heptose wegen seiner Formel von Interesse. Da es nach der Methylierung zur Ribotrimethoxy-glutarsäure<sup>73</sup>) oxydiert werden kann und wegen der Bildung eines Mono-trityläthers eine primäre Hydroxylgruppe<sup>74</sup>) besitzen muß, so kommt ihm wahrscheinlich die Struktur eines Sedosans (2,3) (2,7)<sup>75</sup>) (LII) zu, also eines Sedosans mit einem Äthylenoxyd- und einem Septanoser. Diese Struktur ist ungewöhnlich, besonders wegen des Auftretens des bisher nur in wenigen Derivaten bekannten Septanoserings: das Sedosan ist gegen Hydrolyse sehr stabil und bildet sich sogar beim Erhitzen der Sedoheptose in Wasser<sup>76</sup>).

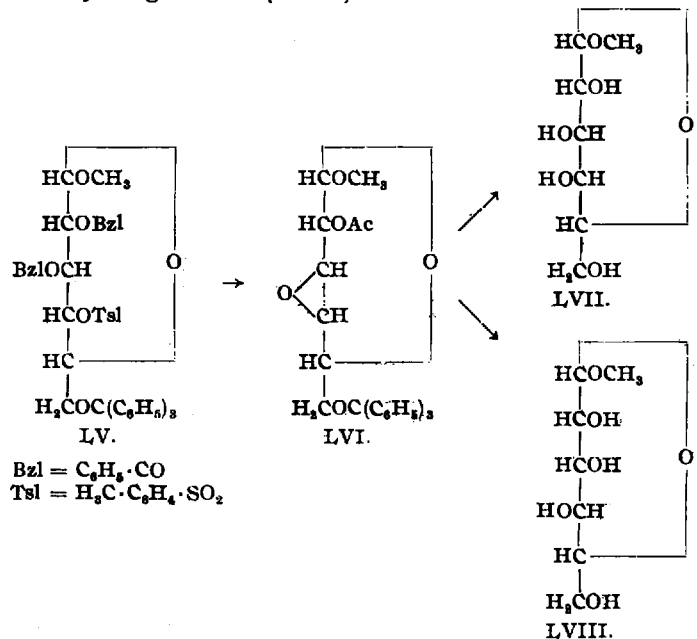
Nachdem die Formeln des Glucosamins und des Chondrosamins als 2-Amino-*d*-glucose bzw. 2-Amino-*d*-galaktose als feststehend angesehen werden können (siehe weiter unten), haben auch die Formeln der aus ihnen durch Desamidierung entstehenden Anhydrozucker und deren Derivate einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt: danach haben die Chitose (LIII) und die Chitonsäure Anhydro-mannose-Struktur, die Chitarsäure (LIV) Anhydro-gluconsäure-Struktur.

Besondere Bedeutung haben die Anhydrozucker mit Äthylenoxyd-ring zur Darstellung von selteneren Zuckern aus gut zugänglichen wie auch zur Gewinnung von anderen

Zuckerderivaten<sup>76</sup>) (z. B. Aminosuktern, Thiosuktern u. a.) erlangt.

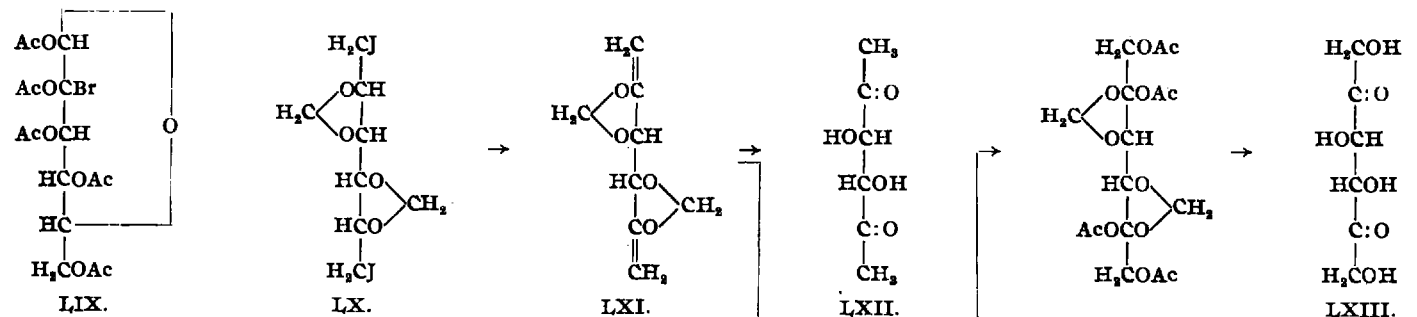
Für die Darstellung solcher Anhydrozucker haben sich besonders die Tosyl-ester bewährt, die unter milder Alkali-einwirkung in Äthylenoxyde übergehen, die weiter in Derivate von Isomeren der ursprünglichen Zucker überführt werden können. Ein Beispiel möge dies zeigen<sup>77</sup>):

Das 6-Trityl-2,3-dibenzoyl-4-tosyl- $\alpha$ -*d*-methyl-glucosid (1,5) (LV) gibt nach der alkalischen Verseifung und anschließenden Acetylierung ein Anhydrohexose-derivat der wahrscheinlichen Struktur eines 6-Trityl-2-acetyl-3,4-anhydro- $\alpha$ -*d*-methyl-galaktosids (1,5) (LVI). Dies geht bei saurer Hydrolyse mit Aceton-Salzsäure in Aceton-derivate des  $\alpha$ -Methyl-*d*-galaktosids (LVII) und des  $\alpha$ -Methyl-*d*-gulosids (LVIII) über.



Nach ähnlichen Methoden<sup>78</sup>) konnten Derivate der folgenden Zucker umgewandelt werden: *d*-Fructose in *d*-Psicose<sup>79</sup>); *d*-Glucose in *d*-Altrose<sup>80</sup>), *d*-Allose<sup>81</sup>) und *d*-Gulose<sup>82</sup>); *l*-Rhamnose in *d*-Allo-methyllose<sup>83</sup>).

Von den Dicarbonsuktern haben die Osone ein gewisses Interesse gefunden, weil sie mit Hilfe der Cyanhydrinsynthese in Ascorbinsäure und deren Analoga übergeführt werden können. Eine neue Darstellungsmethode für Osone aus Aldosen mit Cupri-acetat siehe oben. Das Tetra-acetyl-glucosonhydrat vermag eine Acetobromverbindung zu bilden (LIX)<sup>84</sup>). Zwei Di-ketosen konnten, ausgehend von



<sup>69</sup>) Über die Verwendung der Tosyl-ester zur Darstellung von Anhydrozuckern siehe unten; über die Möglichkeit der Waldenschen Umkehrung bei der Verseifung von Tosyl-ester siehe Buch, S. 147 ff.

<sup>70</sup>) Helferich u. Gnächtel, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 712 [1938].

<sup>71</sup>) Cori u. Mitarb., J. biol. Chemistry 121, 465 [1937]; Kießling, Biochem. Z. 298, 421 [1938].

<sup>72</sup>) Robison, Macfarlane u. Tazelaar, Nature 142, 114 [1938].

<sup>73</sup>) La Forge u. Hudson, J. biol. Chemistry 80, 61 [1917]; Hibbert u. Anderson, Canad. J. Res. 8, 306 [1930].

<sup>74</sup>) Vgl. Buch, S. 95.

<sup>75</sup>) Hudson, J. Amer. chem. Soc. 60, 1241 [1938].

<sup>76</sup>) Ohle u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2176 [1935]; 69, 1022, 1636, 2311 [1936]; 71, 27, 1843 [1938]; vgl. auch Buch, S. 162.

<sup>77</sup>) Oldham u. Robertson, J. chem. Soc. London 1935, 685.

<sup>78</sup>) Vgl. Buch, S. 162 ff.

<sup>79</sup>) Ohle u. Just, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 601 [1935].

<sup>80</sup>) Mathers u. Robertson, J. chem. Soc. London 1935, 1076; Robertson u. Griffiths, ebenda 1935, 1193.

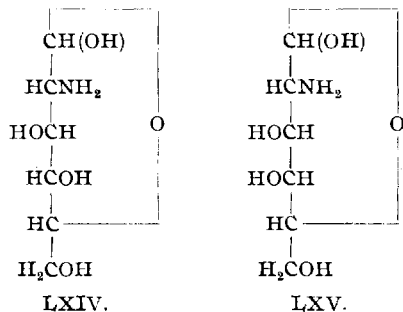
<sup>81</sup>) Peat u. Wiggins, ebenda 1935, 1088.

<sup>82</sup>) Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1094 [1935].

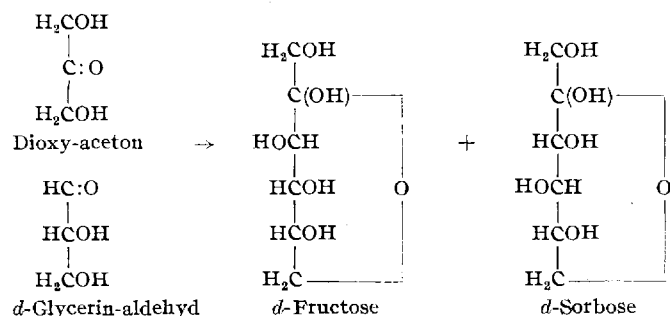
<sup>83</sup>) Levene u. Compton, J. biol. Chemistry 116, 169 [1936].

<sup>84</sup>) Maurer, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1399 [1936].

1,6-Dijod-2,3-4,5-dimethylen-*d*-mannit (LX), gewonnen werden<sup>85</sup>). LX spaltet beim Behandeln mit Kalium Jodwasserstoff ab und bildet ein 2,3-4,5-Dimethylenhexadien-1,5 (LXI). Letzteres geht bei der Hydrolyse in eine Di-ketose, das 2,5-Diketo-3,4-dioxy-hexan, über (LXII). Addiert man andererseits mit Bleitetraacetat oder Benzopersäure 2 Säurereste an LXI, so erhält man nach der Verseifung die 5-Keto-*d*-fructose (5-Fructonose) LXIII. LXIII wird durch Hefe unter Entwicklung von 1 Mol CO<sub>2</sub> vergoren.



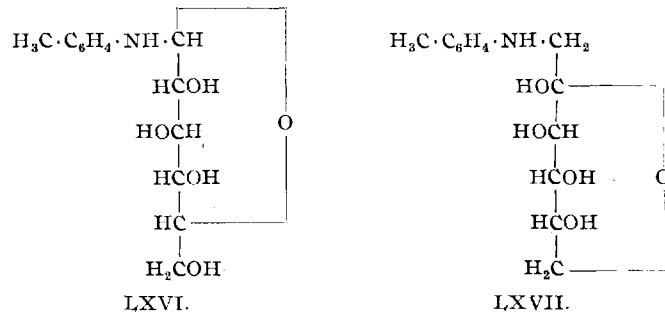
Ein wichtiger Fortschritt ist in der Chemie des Glucosamins (LXIV) (und Chondrosamins) zu verzeichnen. Schon einige Zeit lang konnte auf Grund einer Reihe von Beobachtungen für das Glucosamin die Formel einer 2-Amino-*d*-glucose als am besten begründet angesehen werden<sup>86</sup>) und die früher zeitweilig bevorzugte einer 2-Amino-*d*-mannose als unwahrscheinlich gelten. Es gelang durch Untersuchung der Rotations-dispersion des Kupferkomplexsalzes der *d*-Glucosaminsäure eine Beziehung zu den natür-



lichen Amino-säuren herzustellen<sup>87</sup>), für die bekanntlich die *l*-Konfiguration gesichert ist. Die Kupfer-komplexe der *l*-Aminosäuren zeigen anomale Rotations-dispersion (Cotton-Effekt). Der Verlauf der anomalen Rotations-dispersion bei der *d*-Glucosamin-säure und der *d*-Chondrosaminsäure ist entgegengesetzt dem bei den *l*-Aminosäuren beobachteten. Folglich müssen die beiden Amino-zucker-derivate am C<sub>2</sub>-Atom *d*-Konfiguration besitzen; das Glucosamin (Chitosamin) ist also ein *d*-Glucose-derivat (LXIV), das Chondrosamin ein *d*-Galaktose-derivat (LXV). Daraus folgen weiterhin die oben angegebenen Formeln für die Chitonsäure, Chitarsäure usw.

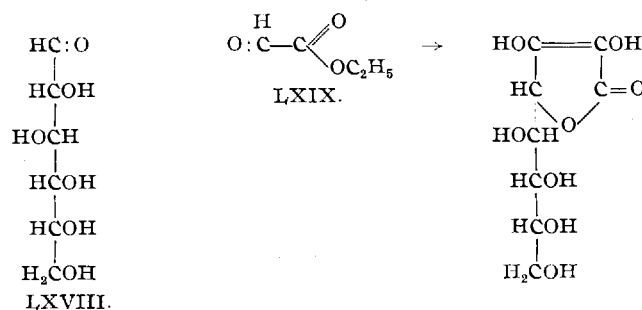
Für das Iso-glucosamin (1-*d*-Fructosamin) fand sich eine neue, bequeme Darstellungsmethode in der katalytischen Hydrierung des Phenylglucosazons<sup>88</sup>) (an Stelle der früher angewandten mit Zn-staub-Essigsäure). Derivate des 1-*d*-Fructosamins entstehen aus den Kondensationsprodukten primärer aromatischer Amine mit Aldosen durch die „Amadori“-Umlagerung<sup>89</sup>) (LXVI→LXVII).

**Synthesen.** Die Synthese von Hexosen aus Triosen, die nach den älteren Verfahren zu einem nicht kristallinen, schwer zu trennenden Gemisch von Isomeren führte, konnte bei Verwendung geeigneter Ausgangsstoffe und Reaktionsbedingungen (<sup>n</sup>/<sub>1000</sub> Barytwasser) einheitlich gestaltet werden. Man erhält<sup>90</sup>) bei der Kondensation von Dioxy-aceton mit *d*- oder *l*-Glycerinaldehyd reine *d*-Fructose und *d*-Sorbitose bzw. *l*-Fructose und *l*-Sorbitose nebeneinander. Bemerkenswert ist, daß die bei der Synthese gebildeten asymmetrischen C-Atome die Hydroxyl-gruppen in trans-



Stellung tragen. Ganz ähnlich verläuft die Synthese bei Verwendung von Dioxy-aceton-phosphorsäure und *d*- oder *l*-Glycerin-aldehyd unter der Einwirkung des Fermentes „Aldolase“<sup>91</sup>).

Neu ist die Einführung der Acyloin-synthese in die Zuckerchemie. Aldosen, z. B. *d*-Glucose (LXVIII), kondensieren sich mit Glyoxylsäureäthylester (LXIX) zu Stoffen vom Typ der Ascorbinsäure. Letztere entsteht aus *l*-Threose und LXIX<sup>92</sup>).



**Ringlage und Konfiguration.** Ein wichtiger Beitrag zur Ermittlung der Spannweite der Ringe, der gleichzeitig zu exakten Vergleichen bezüglich der Konfiguration am C<sub>1</sub>-Atom bei den Glykosiden verschiedener Zucker führt, ergab sich aus der Oxydation der Methyl-glykoside mit Perjodsäure<sup>93</sup>). Das Verfahren ermöglicht es, auf einem von der Methylierungsmethode völlig unabhängigen Wege die Spannweite des O-Ringes in Glykosiden zu bestimmen. Alle α-Methyl-pyranoside der *d*-Hexosen werden unter Verlust des C-Atoms 3 zu demselben Stoff abgebaut: einem *d*-Glycerin-aldehyd, dessen asymmetrisches C-Atom acetalartig an die halb-acetalisierte Aldehydgruppe des Glyoxals gebunden ist (LXX). Dieser Dialdehyd wird am besten zur Dicarbonsäure oxydiert und letztere als Strontiumsalz isoliert (LXXI). Die Oxydationsprodukte der β-Methyl-*d*-hexoside (LXXII) u. LXXIII) unterscheiden sich von denen der α-Derivate durch die sterische Anordnung am asymmetrischen C-Atom des Glyoxalrestes: beide sind also Diastereomere. Entsprechend den Hexose-pyranosiden

<sup>85</sup>) Micheel u. Horn, Liebigs Ann. Chem. 515, 1 [1934/35].

<sup>86</sup>) Vgl. Buch, S. 226 ff.

<sup>87</sup>) Pfeiffer u. Christeleit, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 245, 197 [1937]; Pfeiffer u. Werner, ebenda 246, 212 [1937]; Karrer u. Mayer, Helv. chim. Acta 20, 407 [1937].

<sup>88</sup>) Maurer u. Schiedt, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2187 [1935].

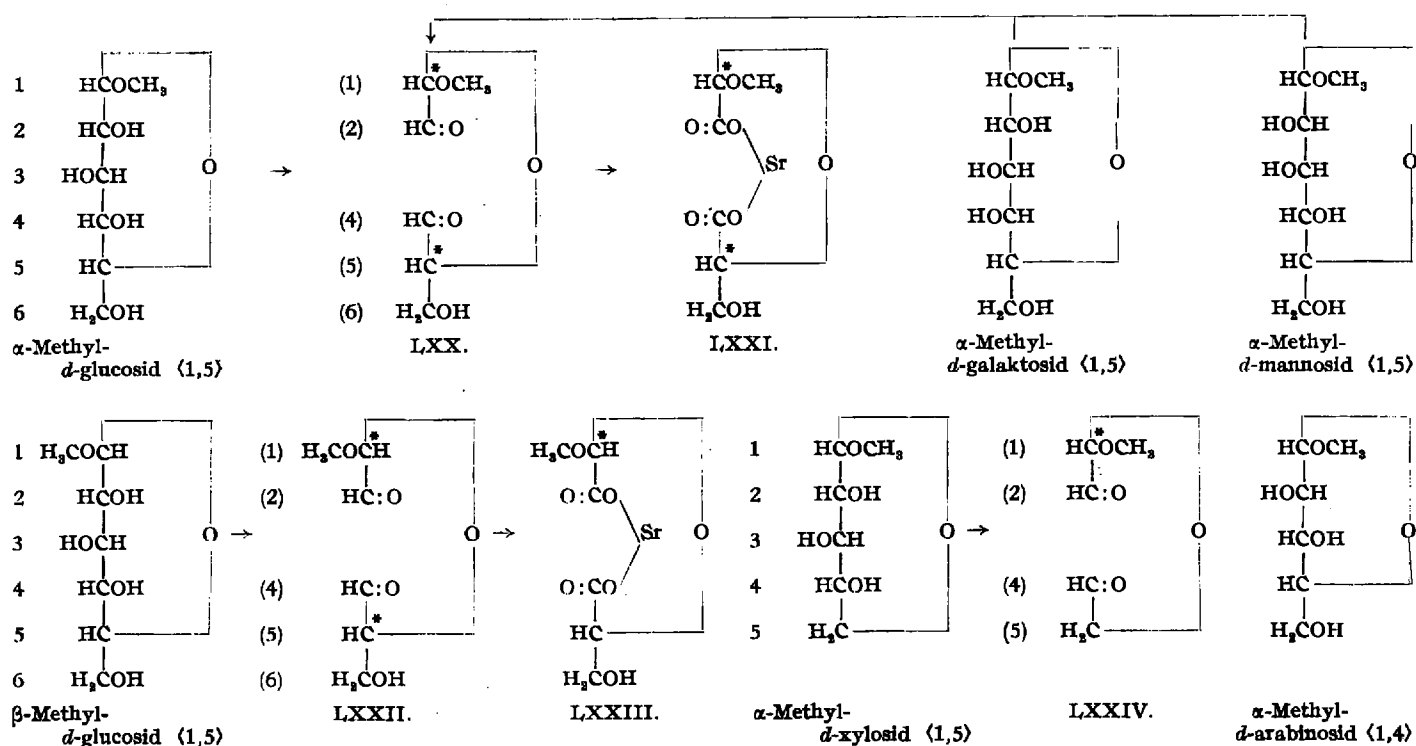
<sup>89</sup>) R. Kuhn u. Mitarb., ebenda 70, 769 [1937]; 71, 621 [1938].

<sup>90</sup>) H. O. L. Fischer, Helv. chim. Acta 19, 519 [1936]; 20, 1213 [1937].

<sup>91</sup>) Meyerhof, Lohmann u. Schuster, Biochem. Z. 286, 319 [1936]; Lohmann, diese Ztschr. 50, 97 [1937]; vgl. auch Buch, S. 191.

<sup>92</sup>) Helferich u. Peters, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 465 [1937].

<sup>93</sup>) Jackson u. Hudson, J. Amer. chem. Soc. 59, 994 [1937]; MacLay u. Hudson, ebenda 60, 2059 [1938]; siehe Buch, S. 212 u. 225.



geben die Pentose-pyranoside analoge Glykol-aldehyd-derivate (LXXIV). Hier müssen alle α-Glykoside der *d*-Reihe zu einem Stoff führen, der spiegelbild-isomer mit dem aus den β-Glykosiden erhaltenen ist. Das als Beispiel eines Furanosides untersuchte α-Methyl-*d*-arabinsid (1,4) verliert bei diesem Abbau kein C-Atom und führt deshalb zu den aus den α-*d*-Hexose-pyranosiden gewonnenen Stoffen (LXX u. LXXI). Durch diese Untersuchungen wird nicht nur die Ringlage der Glykoside bewiesen, sondern es läßt sich auch mit voller Sicherheit zeigen, daß alle untersuchten α-Glykoside am C<sub>1</sub>-Atom die gleiche Konfiguration besitzen, und entsprechend die β-Glykoside<sup>94)</sup>. Sehr ähnlich dieser Spaltung mit Perjodsäure verläuft die Oxydation der Glykoside mit Blei-tetracetat<sup>95)</sup>: es bilden sich die gleichen Endprodukte.

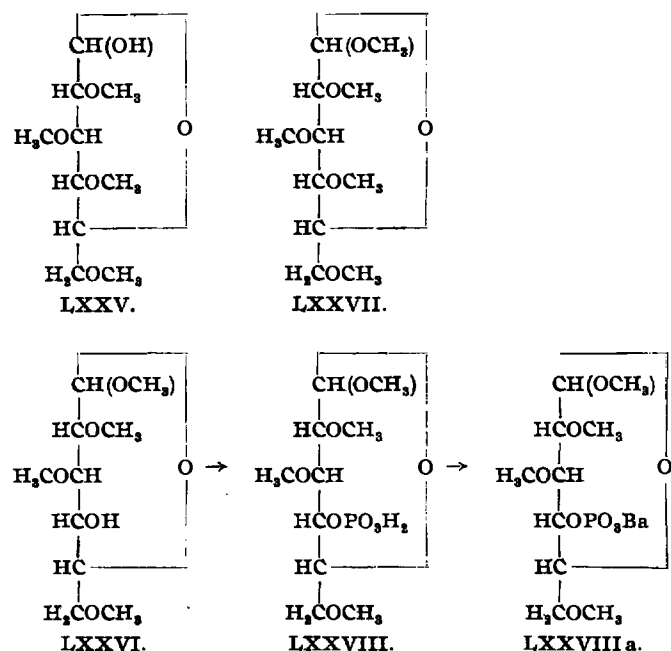
**Oligo-saccharide.** In der Chemie der Oligo-saccharide ist das Problem der Rohrzuckersynthese noch immer ungelöst. Die Synthese des Rohrzuckers aus *d*-Glucose-pyranose- und *d*-Fructose-furanose-derivaten gehört zu den wenigen wichtigen, offenen Fragen, die die Strukturchemie der niederen Kohlenhydrate heute besitzt, obwohl nicht anzunehmen ist, daß die Synthese des Rohrzuckers praktische Bedeutung erlangen oder unsere theoretischen Vorstellungen grundlegend beeinflussen wird. Trotz vielfacher Bearbeitung der Rohrzuckersynthese in verschiedenen Laboratorien<sup>96)</sup> sind die Gründe ihres Mißlingens bisher nicht eindeutig zu erkennen. Über Alkohole der Di-saccharide siehe oben.

**Poly-saccharide.** Neben der Erforschung der Poly-saccharide nach physikalisch-chemischen Verfahren hat auch ihre Bearbeitung nach chemischen Methoden im Vordergrund des Interesses gestanden. In dieser Übersicht sollen im wesentlichen die Fortschritte in der Chemie der Poly-saccharide ihren Platz finden, insbes. soweit sie in engen Beziehungen zur Zuckerchemie stehen.

**Cellulose.** Native Cellulose und Hydrat-cellulose stehen im Verhältnis der Dimorphie, wie sich aus der Feststellung der reversiblen Umwandlung der beiden ineinander

auf Grund röntgenographischer Untersuchungen ergibt<sup>97)</sup>. Dies steht damit in Einklang, daß grundsätzliche chemische Unterschiede zwischen nativer und Hydrat-cellulose bisher nicht festzustellen waren.

Im Vordergrund des Interesses steht die Frage nach den Endgruppen des Cellulose-moleküls und damit die nach seiner Größe. Haworth u. Mitarb. berechnen aus der Menge



der bei der Hydrolyse von Trimethyl-cellulose auftretenden 2,3,4,6-Tetra-methyl-*d*-glucose (LXXV) den Polymerisationsgrad der Cellulose zu größer als 200<sup>98)</sup>. Heß u. Mitarb. konnten bei der Hydrolyse einer schonend (unter Ausschluß von Luftsauerstoff) methylierten Cellulose keine Tetramethyl-*d*-glucose (LXXV) finden<sup>99)</sup>. Ihr Verfahren zur

<sup>97)</sup> K. H. Meyer u. Badenhuysen jr., Nature 140, 280 [1937]; weitere Literatur siehe Buch, S. 277.

<sup>98)</sup> S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIb. 145, 920 [1936] (ältere Angaben liegen niedriger); weitere Literatur siehe Buch, S. 287.

<sup>99)</sup> Heß u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 710, 721, 728 [1937]; 71, 829 [1938].



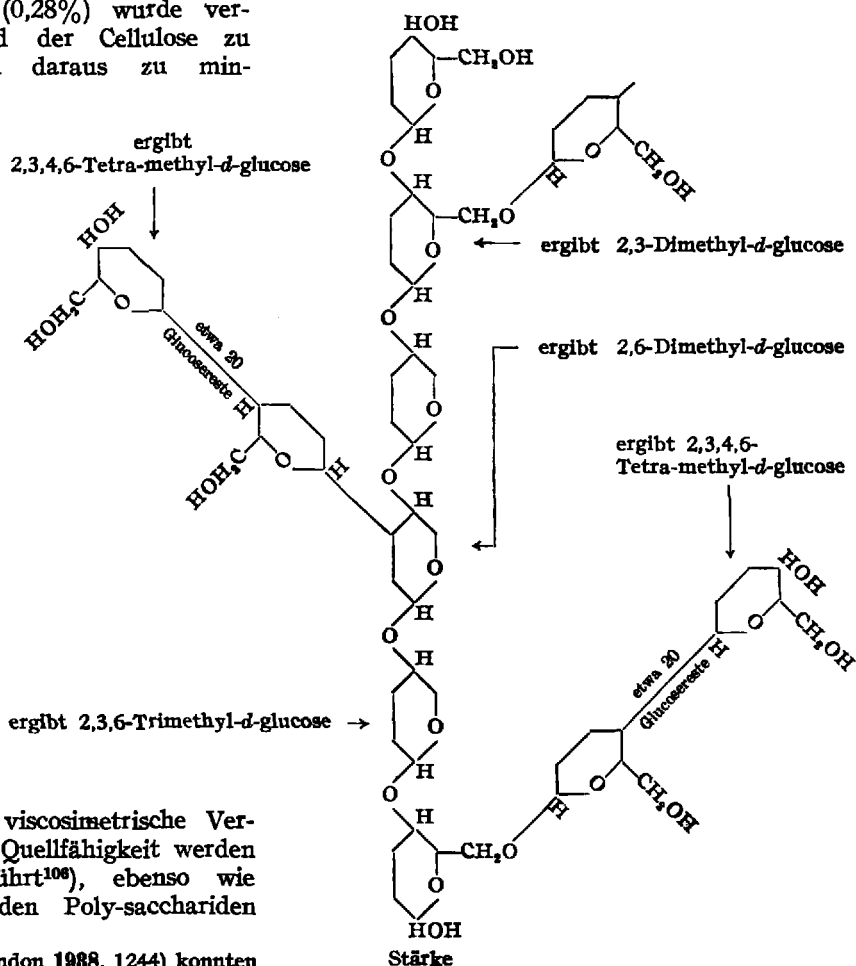
Trennung von 2,3,6-Trimethyl-methyl-*d*-glucosid (LXXVI) und 2,3,4,6-Tetramethyl-methyl-*d*-glucosid (LXXVII) beruht auf der Überführung des ersteren in einen Phosphorsäureester (LXXVIII); dieser wird in das Bariumsalz (LXXVIIIa) überführt und LXXVII durch Extraktion mit Äther und Petroläther<sup>100</sup>) und anschließende Destillation über Natrium entfernt; noch vorhandenes LXXVI ist als Na-Verbindung nicht destillierbar<sup>100</sup>).

Auch durch Bestimmung des auf konduktometrischem Wege ermittelten Carboxylgehalts (0,28%) wurde versucht, den Polymerisationsgrad der Cellulose zu ermitteln<sup>101</sup>). Er berechnet sich daraus zu mindestens 95–96 Glucoseresten.

**Stärke.** Die Vorstellungen über den Bau des Stärkemoleküls haben, gestützt im wesentlichen auf viscosimetrische und chemische Methoden, eine grundlegende Änderung erfahren. Das gleiche gilt für einige andere Poly-saccharide (siehe später). Trimethylstärke liefert bei der Hydrolyse neben 2,3,6-Trimethyl-*d*-glucose etwa 4,5% 2,3,4,6-Tetra-methyl-*d*-glucose<sup>102</sup>) und ferner eine Dimethyl-*d*-glucose<sup>103</sup>). Auf Grund dieser Befunde im Verein mit dem viscosimetrischen und osmotischen Verhalten der Stärke und ihrer Derivate<sup>103</sup>) schlägt *Staudinger*<sup>104</sup>) eine Formel mit verzweigten Ketten vor<sup>105</sup>). Im Gegensatz zum gestreckten Molekül der Cellulose hat das Stärkemolekül einen mehr kugeligen Bau. Das viscosimetrische Verhalten der Stärke und ihre große Quellfähigkeit werden auf diesen Molekülbau zurückgeführt<sup>106</sup>), ebenso wie dies bei anderen, stark quellenden Poly-sacchariden

geschieht. Damit würde das weitgehend verschiedene Verhalten von Cellulose und Stärke eine Erklärung finden. Die ursprüngliche Annahme einer einfachen  $\alpha/\beta$ -Isomerie zwischen beiden Poly-sacchariden mit geringerem Polymerisationsgrad der Stärke gegenüber der Cellulose konnte nicht restlos befriedigen.

**Glykogen.** Eine grundsätzlich gleichartige Strukturformel wurde für das Glykogen aufgestellt<sup>107</sup>). Trimethyl-



<sup>100</sup>) *Averill u. Peat* (J. chem. Soc. London 1933, 1244) konnten die von *Heß* u. Mitarb. beschriebenen Erfolge nicht erzielen.

<sup>101</sup>) *E. Schmidt* u. Mitarb., Cellulosechem. 18, 129 [1932]; Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 2037 [1934]; 68, 542 [1935]; 69, 366 [1936].

<sup>102</sup>) *Haworth*, S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIb. 145, 920 [1936].

<sup>103</sup>) Vgl. Buch S. 290 u. 300.

<sup>104</sup>) *Staudinger* u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 826 [1936]; Liebigs Ann. Chem. 527, 195 [1937].

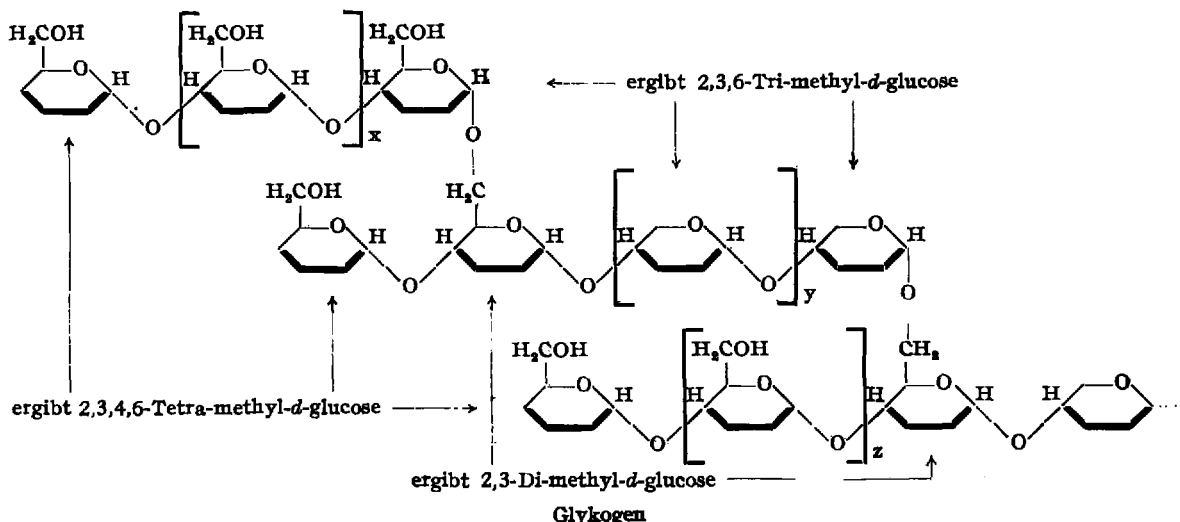
<sup>105</sup>) Vgl. dagegen die Einwände von *Heß* u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 815 [1938].

<sup>106</sup>) Zusammenf. siehe *Staudinger*, Naturwiss. 25, 673 [1937].

glykogen gibt bei der Hydrolyse neben 2,3,6-Trimethyl-*d*-glucose 6% (in anderen Fällen 9%)<sup>108</sup>) 2,3,4,6-Tetramethyl-*d*-glucose und 15% Dimethyl-*d*-glucose. Daraus läßt sich

<sup>107</sup>) *Haworth, Hirst* u. Mitarb., J. chem. Soc. London 1937, 577; vgl. auch ebenda 1934, 1917.

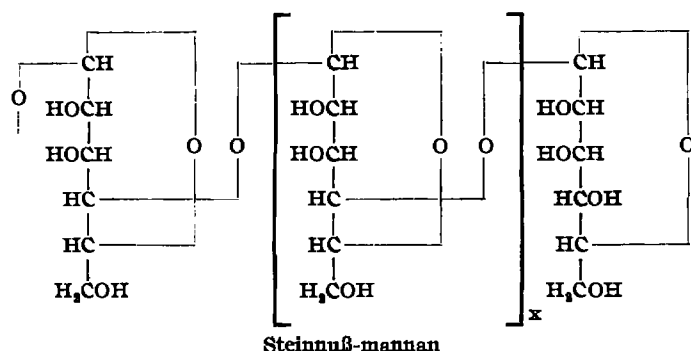
<sup>108</sup>) *Haworth* u. Mitarb., ebenda 1932, 2277; 1937, 577; *Bell*, Biochem. J. 29, 2031 [1935]; 30, 1612 [1936].



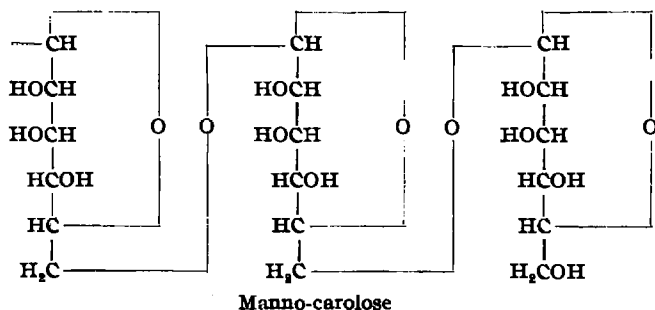
für das Glykogen vorstehende Formel mit häufig wiederkehrender Verzweigung der Glucoseketten ableiten.

**Schardinger Dextrine.** Grundlegend umgestaltet wurden die Vorstellungen über die Struktur der durch *Bacillus macerans* aus Stärke entstehenden „Schardinger Dextrine“<sup>109)</sup>. Es lassen sich insgesamt 5 Dextrine (bezeichnet mit  $\alpha$  bis  $\epsilon$ ) gewinnen. Das  $\alpha$ - und das  $\beta$ -Dextrin nehmen drei Methylgruppen pro  $C_6H_{10}O_5$  auf. In ihrem Molekül sind 5 bzw. 6 Glucose-reste vorhanden. Bei der Hydrolyse ihrer Tri-methyl-äther liefern beide 2,3,6-Tri-methyl-*d*-glucose, jedoch keine Tetra-methyl-*d*-glucose. Am meisten Wahrscheinlichkeit haben daher Formeln mit ringförmiger Anordnung der Glucose-reste.

Die Chemie der Mannane hat sich als recht vielseitig erwiesen: Steinnuß-mannan A hat wahrscheinlich eine der Cellulose analoge Struktur. Bei der Methylierung entsteht ein Trimethyl-mannan, das nach der Hydrolyse in der Hauptsache 2,3,6-Trimethyl-*d*-mannose und daneben 1,2,4,6-Tetra-methyl-*d*-mannose liefert<sup>110)</sup>. Der Drehwert des Mannans und einer bei seiner Hydrolyse entstehenden Mannobiose deutet auf  $\beta$ -Bindungen zwischen den einzelnen Mannose-resten.



Manno-carolose, ein aus *Penicillium Charlesii* erhaltenes Mannan, enthält in 1,6-Stellung verknüpfte Manno-pyranose-reste<sup>111)</sup>. Bei der Hydrolyse ihres Methyl-derivates entsteht neben 2,3,4-Trimethyl-*d*-mannose auch 2,3,4,6-Tetra-methyl-*d*-mannose, aus deren Menge sich ein Polymerisationsgrad von 9 errechnen würde.



**Hefemannan.** Dieses aus dem sog. Hefegummi isolierte Poly-saccharid besteht ebenfalls aus in 1,6-Stellung verknüpften *d*-Mannose-resten. Da sich bei der Hydrolyse aber neben 2,3,4-Trimethyl-*d*-mannose und 2,3,4,6-Tetra-methyl-*d*-mannose auch 3,4-Dimethyl-mannose bildet, so muß diesem Mannan eine Formel mit verzweigten Ketten

<sup>109)</sup> Freudenberg u. Mitarb., Liebig's Ann. Chem. 518, 102 [1935]; dort auch eine Übersicht; Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1263, 2043 [1936]; 71, 1596 [1938]; vgl. auch Buch, S. 343.

<sup>110)</sup> Klages u. Mitarb., Liebig's Ann. Chem. 509, 159 [1934]; 585, 175 [1938].

<sup>111)</sup> Haworth, Raistrick u. Stacey, Biochem. J. 29, 612 [1935].

zukommen<sup>112)</sup> (vgl. Stärke und Glykogen), und zwar müßten Verzweigungen am Hydroxyl 2 eines Mannose-restes angreifen<sup>113)</sup>.

**Galakto-carolose.** Ein zweites Poly-saccharid aus *Penicillium Charlesii* ist die nur aus Galaktose-resten aufgebaute Galakto-carolose. Sie nimmt unter den aus Aldose-resten aufgebauten Poly-sacchariden insofern eine Sonderstellung ein, als sie aus furanoiden Galaktose-resten aufgebaut ist<sup>114)</sup>. Bei der Hydrolyse ihres Methyl-äthers entstehen neben 80% 2,3,6-Tri-methyl-*d*-galaktose etwa 12,4% 2,3,5,6-Tetra-methyl-*d*-galaktose. Ihre wahrscheinliche Strukturformel besteht aus einer geraden Kette von in 1,5-Stellung miteinander verknüpften Galakto-furanose-resten, und zwar 9—10, wie sich aus der Menge der isolierten Tetra-methyl-*d*-galaktose und der Jod-titration ergibt. Die furanoide Verknüpfung der Galaktose-reste folgt aus der leichten Hydrolysierbarkeit des Poly-saccharids ( $n_{100}$  Salzsäure bei 100°).

**Poly-lävane.** Von den nur aus Fructose-resten aufgebauten Poly-sacchariden haben vor allem die Poly-lävane intensive Bearbeitung gefunden. Sie sind in ihrem Aufbau wahrscheinlich verschieden vom Inulin. Vielleicht liegen große Ringe von Fructo-furanose-resten vor<sup>115)</sup>.

**Xylan.** Als sehr eigenartig aufgebaute Poly-saccharide haben sich die Xylane erwiesen. Das Xylan des Espartograsses, das am besten untersucht ist, ist nicht, wie es früher schien, lediglich aus *d*-Xylose-resten aufgebaut, sondern enthält auf 18—20 von diesen einen *l*-Arabinose-rest<sup>116)</sup>. Bei der Hydrolyse seines Dimethyläthers entstehen 80% 2,3-Dimethyl-*d*-xylose, 5% Mono-methyl-*d*-xylose und 6% 2,3,5-Trimethyl-*l*-arabofuranose<sup>116, 117)</sup>. Da ferner die Verknüpfung der einzelnen Xylose-reste in 1,4-Stellung durch die Konstitutionsermittlung der als Zwischenprodukt auftretenden Xylobiose gesichert ist<sup>117)</sup>, so besteht über die Strukturformel des Xylans im wesentlichen Klarheit: es liegen verzweigte Ketten von in 1,4-Stellung verknüpften Xylopyranose-resten vor (Auftreten von Mono-methyl-*d*-xylose). Die endständigen Gruppen sind *l*-Arabofuranose-reste (Auftreten von 2,3,5-Trimethyl-*l*-arabinose). Diese endständigen Arabinose-reste lassen sich schon mit 0,2%iger Oxalsäure bei 100° abspalten. Das so erhaltene Abbauprodukt enthält jetzt endständige *d*-Xylose-reste, wie die Bildung von etwa 7% Trimethyl-*d*-xylose bei der Totalhydrolyse seines Methyläthers zeigt.

**Agar-Agar.** Eine von den bisher untersuchten Poly-sacchariden in mehrfacher Beziehung abweichende Struktur besitzt der Agar-Agar. An seinem Aufbau ist nicht nur *d*-Galaktose, sondern auch *l*-Galaktose beteiligt, wie sich zuerst aus der Isolierung von *d*, *l*-Galaktose bei seiner Hydrolyse ergab<sup>118)</sup>. Bei der Hydrolyse seines Methyläthers kann eine 2,4,6-Tri-methyl-*d*-galaktose gewonnen werden<sup>119)</sup>. Dies bedeutet eine Verknüpfung von Galakto-pyranose-resten in 1,3-Stellung. Ferner wurde eine 2,4-Dimethyl-3,6-anhydro-*l*-galaktose (LXXIX) bei der Hydrolyse des Methyl-agars gewonnen<sup>121)</sup>. Ob diese Anhydro-*l*-galaktose im Agar-Agar vorgebildet ist, konnte nicht entschieden werden.

<sup>112)</sup> Haworth, Hirst u. Isherwood, J. chem. Soc. London 1937, 784.

<sup>113)</sup> Formeln siehe Buch, S. 307.

<sup>114)</sup> Haworth, Raistrick u. Stacey, Biochem. J. 31, 640 [1937].

<sup>115)</sup> Schlubach u. Mitarb., Liebig's Ann. Chem. 504, 30 [1933]; 511, 140 [1934]; 514, 190 [1934]; 523, 136 [1936]; 530, 120 [1937]; 532, 191 [1937].

<sup>116)</sup> Haworth, Hirst u. Oliver, J. chem. Soc. London 1934, 1917.

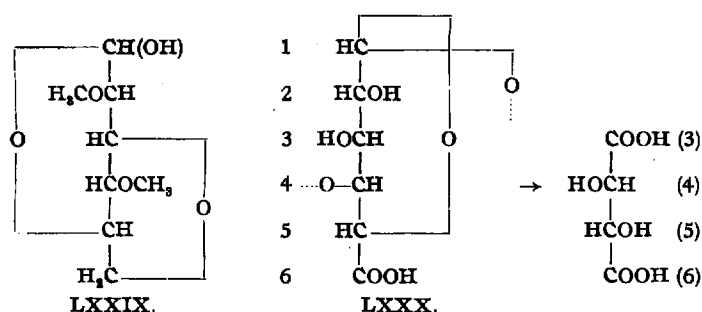
<sup>117)</sup> Bywater, Haworth, Hirst u. Peat, ebenda 1937, 1983.

<sup>118)</sup> Haworth, Hirst u. Mitarb., ebenda 1929, 1739; 1931, 2850.

<sup>119)</sup> Isoliert als al-Heptacetat, Pirie, Biochem. J. 30, 369 [1936].

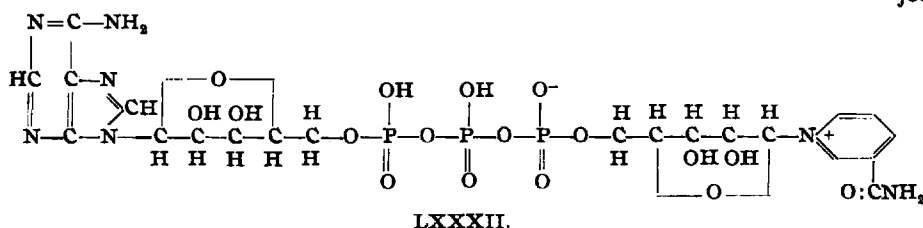
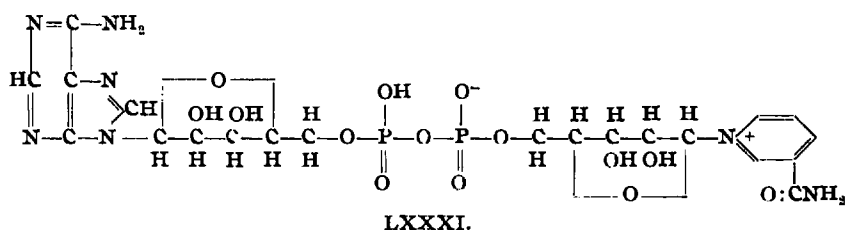
<sup>120)</sup> Percival, Munro u. Sommerville, Nature 139, 512 [1937]; J. chem. Soc. London 1937, 1615.

<sup>121)</sup> Hands u. Peat, Nature 142, 797 [1938]; Percival, Sommerville u. Forbes, ebenda 142, 797 [1938].



**Pektine.** Das Vorliegen pyranoider in 1,4-Stellung verknüpfter Galakturon-säure-reste in einer aus Pektin isolierten Poly-galakturonsäure muß aus der Oxydation mit Perjodsäure gefolgert werden. Diese führt zu *l*-Weinsäure und zeigt damit, daß zwei Hydroxylgruppen in der Anordnung der *l*-Weinsäure durch Ätherbrücken gegen Oxydation geschützt sein müssen<sup>129)</sup> (LXXX). Im übrigen bedarf die Strukturforschung der Pektinstoffe weiterer experimenteller Fortschritte, ehe eine der in Frage stehenden Strukturformeln als restlos gesichert angesehen werden kann. Die von Ehrlich aufgestellten Formeln für die Polygalakturonsäuren und Pektinstoffe werden von Henglein u. Schneider abgelehnt und durch eine solche aus kettenförmig miteinander verknüpften *d*-Galakturonsäure-resten (nach Art der Cellulose) ersetzt<sup>123)</sup> (LXXXI). Eine derartige Formel hätte gewisse Ähnlichkeit mit dem aus Cellobiuronsäure (LXXXIV) aufgebauten Polysaccharid aus Pneumokokken (Stamm III) (siehe unten).

**Biologisch wichtige Kohlenhydrat-derivate.** Unter diesen sind besonders N-Glykoside der *d*-Ribose zu nennen. Sie sind nicht nur als Bausteine der Nucleinsäuren von größter Bedeutung<sup>124)</sup>, sondern zu ihnen gehören wichtige Co-fermente<sup>125)</sup> der alkoholischen Gärung und des Zuckerabbaues im Muskel: die Co-dehydrase I (LXXXI), ferner die Co-dehydrase II (Zellatmung) (LXXXII); erstere ist ein Di-



phospho-pyridin-nucleotid, letztere ein Tri-phospho-pyridin-nucleotid. Die Formeln müssen in bezug auf die Einzelheiten mit einem gewissen Vorbehalt angesehen werden<sup>126)</sup>.

Phosphorsäure-derivate des Adenin-*d*-ribosids sind ferner wichtige Katalysatoren bei Umphosphorylierung im Verlauf

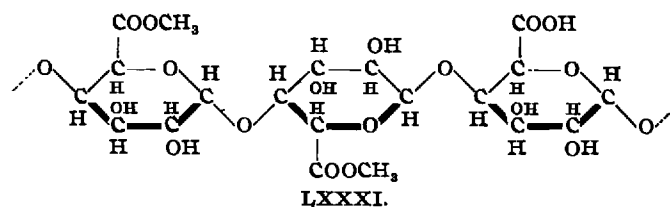
<sup>129)</sup> Levene u. Kreider, J. biol. Chemistry 120, 591 [1937].

<sup>123)</sup> Henglein, Schneider u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 323, 2530, 2537 [1936]; 70, 1611, 1617 [1937]; 71, 1353 [1938]; diese Ztschr. 51, 94 [1938]; vgl. Buch, S. 318—323.

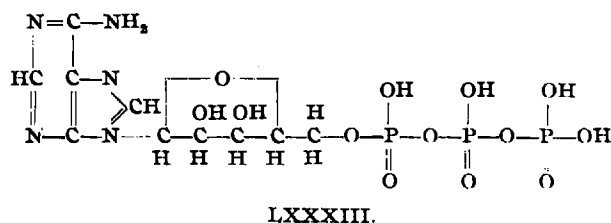
<sup>124)</sup> Übersicht siehe Bredereck, diese Ztschr. 47, 290 [1934]; präparative Darstellung von *d*-Ribose aus Hefe-nucleinsäure, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 408 [1938].

<sup>125)</sup> v. Euler u. Mitarb., Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 237, 1 [1935]; 240, 113 [1936]; Naturwiss. 24, 794 [1938]; 25, 318 [1937]; Warburg u. Mitarb., Biochem. Z. 285, 156; 286, 81; 287, 291 [1936]; Helv. chim. Acta 19, E, 79 [1936].

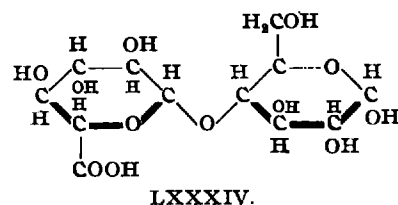
<sup>126)</sup> Vgl. Warburg, Ergebn. Enzymforsch. VII, 231 [1938].



der Gärung und der Glykolyse. (Adenosin-tri-phosphorsäure LXXXIII).



**Kohlenhydrat-eiweiß-verbindungen<sup>127)</sup>** können in diesem Zusammenhang nur kurz behandelt werden. Sie sind in der Natur weit verbreitet (z. B. gehören Serumalbumin und Eialbumin zu ihnen) und verdienen besonderes Interesse wegen ihrer Bedeutung für die Immunochemie<sup>128)</sup>. Zu ihnen gehören auch die „spezifischen Kohlenhydrate“ der Bakterien. Die Frage, ob die natürlichen Antigene immer Kohlenhydrat (Oligo- oder Polysaccharid) enthalten, ist noch offen. Sicher sind sie in den meisten Fällen kohlenhydrathaltig. Auch die Blutgruppensubstanzen enthalten spezifische Kohlenhydrate, die ihre Unterscheidung in die Gruppen A, B, AB und O bedingen. Das Polysaccharid aus Gruppe A<sup>129)</sup> enthält *d*-Galaktose, keine Uronsäure, Stickstoff und N-Acetylgruppen. Auch eine Amino-hexose konnte isoliert werden. Viel untersucht wurden auch die spezifischen Kohlenhydrate aus Tuberkelbazillen, Pneumokokken u. a. Bakterien. Aus Pneumokokken (Stamm III) wurde ein Polysaccharid gewonnen, das in seinem Aufbau weitgehend der Cellulose zu gleichen scheint, jedoch carboxylhaltig ist. Bei seiner Hydro-



lyse konnte eine Aldobionsäure gewonnen werden, deren Strukturermittlung auf dem üblichen Wege zur Formulierung als Cellobiuronsäure LXXXIV<sup>130)</sup> führte.

**Übergang von den Kohlenhydraten zu den carbocyclischen Verbindungen.** Die Überführung von Hexosen in Inosite (Cyclite)<sup>131)</sup> ist bis heute in vitro noch nicht ge-

<sup>127)</sup> Siehe Buch, S. 364.

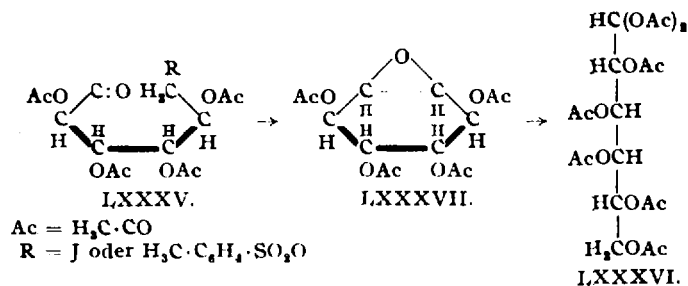
<sup>128)</sup> Zusammenfassung siehe Rudy, diese Ztschr. 50, 137 [1937]; Heidelberger, Ann. Rev. Biochem. Bd. I [1932]; Bd. III [1934]; Bd. IV [1935]; Landsteiner, ebenda Bd. VI [1937].

<sup>129)</sup> Freudenberg u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 510, 240 [1934]; 518, 97 [1935]; Naturwiss. 24, 522 [1936].

<sup>130)</sup> Goebel, J. biol. Chemistry 110, 391 [1935]; Hotchkiss u. Goebel, ebenda 125, 195 [1938].

<sup>131)</sup> Micheel u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1523 [1935]; 70, 850 [1937].

glückt. Versuche zur Aldol-kondensation an al-*d*-Galaktose-derivaten (LXXXV) mit Substituenten am C<sub>6</sub>-Atom führten zu Heptacetyl-*d*,*l*-galaktose (LXXXVI). Dies ist nur verständlich, wenn man einen intermediären Ringschluß zu einem carbocyclischen, optisch inaktiven Derivat (LXXXVII) annimmt, das sekundär wieder Ringöffnung (pinakolin-artige Umlagerung) erleidet<sup>132</sup>). Daß die natürlichen Poly-oxy-cyclohexan-derivate in genetischen Beziehungen zu den natürlichen Hexosen stehen, konnte experimentell dadurch

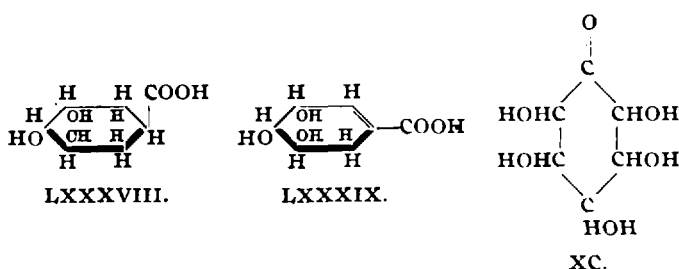


wahrscheinlich gemacht werden, daß für die Chinasäure (LXXXVIII) und die Shikimisäure (LXXXIX) eine der *d*-Glucose entsprechende Konfiguration nachgewiesen wurde<sup>133</sup>).

<sup>132</sup>) Über die Nomenklatur „Cyclite“ und „Cyclosen“ siehe Buch, S. 324.

<sup>133</sup>) H. O. L. Fischer u. Mitarb., Helv. chim. Acta 17, 1200 [1934]; 20, 705 [1937]; Naturwiss. 20, 562 [1938].

Der erste Vertreter der Cyclosen (Poly-oxy-cyclohexanone) wurde aus meso-Inosit durch vorsichtige Oxydation erhalten<sup>134</sup>). Diese Inosose (XC) ähnelt in ihrem Verhalten



sehr den aliphatischen Hexosen. Ihre Derivate liegen in der echten Carbonylform vor. Bemerkenswert ist ihr leichter Übergang in Benzol-derivate<sup>135</sup>).

Die vorliegende Übersicht zeigt, daß die Kohlenhydrat-chemie auch in jüngster Zeit interessante und bedeutende Probleme lösen konnte. An Aufgaben für die Zukunft müssen neben vielen anderen hervorgehoben werden: die Synthese des Rohrzuckers, der Übergang der Hexosen in Inosite und vor allem die Konstitutions-ermittlung der Kohlenhydrat-Eiweiß-Verbindungen (als Teilgebiet der Poly-saccharid-chemie).

[A. 102.]

<sup>134</sup>) Th. Posternak, Helv. chim. Acta 19, 1333 [1936].

<sup>135</sup>) S. Buch, S. 331.

## Die Gaskaltlagerung leichtverderblicher Lebensmittel

Von Dr.-Ing. G. KAEß, Karlsruhe

Eingeg. 29. September 1938

Das charakteristische Merkmal der Konservierung durch Kälte besteht darin, daß die ursprüngliche Beschaffenheit der leichtverderblichen Lebensmittel weitgehend erhalten bleibt. Durch diese Möglichkeit genießen die Kaltlagerungsverfahren gegenüber anderen Methoden einen Vorzug, welcher nur dadurch eine gewisse Einschränkung erfährt, daß die durch bloße Regelung von Temperatur, relativer Luftfeuchtigkeit und Luftgeschwindigkeit unter optimalen Bedingungen erzielbaren Frischhaltungszeiten den heutigen Anforderungen an die Vorratshaltung nicht in allen Fällen genügen. Eine Verlängerung der Haltbarkeit durch Senkung der Temperatur ist nicht immer möglich. Bei einer Reihe von Obstsorten liegen die für die Haltbarkeit günstigsten Temperaturen erheblich über 0°, und bei einigen Fetten stehen Temperatursenkungen nicht in dem gewünschten Verhältnis zur Verlängerung der Lagerzeit. Der Gefrierpunkt bildet eine Grenze, welche man vielfach nicht gern überschreiten möchte. Für einige Lebensmittel ist im Augenblick das Gefrierverfahren noch nicht anwendbar. Die höheren Lagerkosten, die auftretenden Veränderungen in der Beschaffenheit und die besonderen Maßnahmen, welche beim Einfrieren, Lagern und Auftauen zu beachten sind, können die Ursache sein, um von diesem Verfahren Abstand zu nehmen.

Es fehlt nicht an Versuchen, die Kaltlagerung der leichtverderblichen Lebensmittel durch Zusatzverfahren zu verbessern. Die Bestrebungen gehen dahin, mit Hilfe dieser Verfahren entweder unter Beibehaltung der üblichen Lagerzeiten die Verluste zu vermindern oder die Möglichkeit zu erhalten, bei höherer Temperatur lagern und Betriebskosten sparen zu können. In erster Linie besteht jedoch der Wunsch, eine längere Frischhaltungszeit zu erzielen, wobei ein zulässiger Prozentsatz an Verlusten in Kauf genommen wird.

Einen wesentlichen Bestandteil dieser Verfahren bildet die Gaslagerung<sup>1, 2</sup>). Neben der Einhaltung eines bestimmten Luftzustandes im Kühlraum wird die Zusammensetzung der Atmosphäre verändert. Am wirksamsten hat sich ein Zusatz von Kohlendioxyd erwiesen. Von den ursprünglich in der Luft vorhandenen Stickstoff- und Sauerstoffkonzentrationen wird durch den Zusatz von CO<sub>2</sub> die Sauerstoffkonzentration immer vermindert, die Stickstoffkonzentration kann auch auf Kosten des Sauerstoffs erhöht werden. An Stelle von Stickstoff und Sauerstoff werden auch andere Gase (z. B. H<sub>2</sub>) mit CO<sub>2</sub> gemischt. Handelt es sich darum, den Sauerstoffgehalt möglichst klein oder gleich Null zu machen, so finden neben Stickstoff auch Wasserstoff oder Edelgase in der Lageratmosphäre Verwendung. In einigen Fällen wurde versuchsweise in reinem Sauerstoff gelagert. Chemisch sehr wirksame Gase oder Dämpfe wie O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> brauchen nur in so geringen Mengen zugesetzt zu werden, daß die Zusammensetzung der Luft praktisch unverändert bleibt.

Eine wirksame Zusatzbehandlung muß bei lebenden Organismen, wie Obst und Gemüse, die schon durch die Kaltlagerung erzielte Hemmung der Reifungs- und Alterungsprozesse verstärken, ohne die für die gesunde Zelle charakteristische harmonische Beziehung zwischen Stoffaufnahme und Stoffabgabe zu stören. Bei toten Organismen (Fleisch, Fisch, Fett, Eier) müssen die durch Bakterien, Schimmelpilze und Enzyme verursachten Zersetzungs Vorgänge eine zusätzliche Verzögerung erfahren.

In manchen Fällen wird die Anwendung von Gasen auch dazu benutzt, die Wirkung hoher Temperaturen bei der Reifung von Früchten zu unterstützen.

<sup>1</sup>) R. Plank, Gesundheitsing. 56, 413 [1933].

<sup>2</sup>) R. Heiß, Z. Ver. dtsch. Ing. 79, 701 [1935].