

Beitrag zur Spaltung der Lactose

Von Prof. Dr. Dr. G. MALYOTH (†) und Dr. H. W. STEIN
Aus dem Forschungslaboratorium der Univ.-Kinderklinik München

Auf Grund der Mitteilung von K. Wallenfels und E. Bernt über die gruppenübertragende Wirkung von Disaccharid-spaltenden Enzymen¹⁾ haben wir die Spaltung des Milchzuckers durch Lactase aus Säuglingsstuhl papierchromatographisch zu verfolgen versucht. Bei der Einwirkung eines nach E. Sommerfeld²⁾ dargestellten Lactase-Präparates auf eine 5proz. Lösung von β-Lactose in Phosphatpuffer (pH 5,4) bei 37° C konnten wir jedoch lediglich die Hydrolyse der Lactose in Glucose und Galactose beobachten. Wir haben uns zuvor davon überzeugt, daß das papierchromatographische Verfahren³⁾ bei der enzymatischen Hydrolyse von Lactose durch Hydrolasen aus Schimmelpilzen den Nachweis des 1. Disaccharids, des 2. Disaccharids und der Lactotriose (vgl. 1)) gestattete.

Weiterhin haben wir mit der papierchromatographischen Untersuchung der Säurehydrolyse der Lactose unter erhöhtem Druck bei Raumtemperatur begonnen. Aus β-Lactose wurden 5proz. Lösungen in 2, 4,5, 9, 18 und 36proz. Salzsäure bereitet und bei 18–20° C 16 h unter 63 atü Stickstoff gehalten. Das Chromatogramm der salzauren Lösungen zeigte, daß nur mit 36proz. Salzsäure eine nahezu vollständige Spaltung der Lactose in Glucose und Galactose erzielt worden war. Wurden nun die salzauren Lösungen bei 20° C im Vakuum über festem Kaliumhydroxyd zur Trockne eingedampft und die Rückstände in dem entspr. Volumen Wasser aufgenommen, so fanden wir auf dem Papierchromatogramm der wäßrigen Lösungen nicht nur Glucose, Galactose und Lactose, sondern auch weitere Flecken von niedrigerem R_F-Wert als dem der Lactose. Die Intensität dieser, auf die Bildung von Oligosacchariden hinweisenden Flecken nahm mit steigender Konzentration an Salzsäure zu. Es scheint also nicht nur Enzymen, sondern unter geeigneten Versuchsbedingungen auch Säuren eine „gruppenübertragende“ Wirkung zu kommen.

Eingeg. am 9. Juni 1952 [Z 31]

Zur alkalischen Umlagerung der Zucker

Von Prof. Dr. Dr. G. MALYOTH (†) und Dr. H. W. STEIN
Aus dem Forschungslaboratorium der Univ.-Kinderklinik München

Die papierchromatographische Untersuchungsmethode hat sich zum Nachweis von Produkten, die durch die Einwirkung von Alkalien auf Zucker gebildet werden, als recht brauchbar erwiesen. Sie diente Weygand⁴⁾ zum Nachweis des Enoltartronaldehyds und Schneider und Erlemann zum Studium des Problems der „Glutose“⁵⁾. Wir haben uns mit der Einwirkung von Kalkwasser auf Hexosen und Pentosen befaßt.

20proz. Lösungen von D-Glucose, D-Galactose, D-Arabinose und D-Xylose in bei 37° C gesättigter, wäßriger Calciumhydroxyd-Lösung wurden 192 h lang auf 37° C erwärmt und anschließend papierchromatographisch untersucht. Wir arbeiteten aufsteigend in Pyridin-Essigester-Wasser⁶⁾. Zum Nachweis von Aldozuckern diente Anilinbioxalat⁷⁾ und zum Nachweis von Ketozuckern Permanganat in schwefelsaurer Lösung⁸⁾.

In der Glucose-Lösung wurden Glucoso, Mannose, Fructose und eine zweite, schnell wandernde Ketose, vermutlich „Glutose“ (vgl. 2)) gefunden. Die Galactose-Lösung enthielt außer Galactose, Talose und Sorbose, zwei weitere Aldosen und zwei weitere Ketosen. (Nach Lobry de Bruyn und van Ekenstein⁹⁾ wurden aus Galactose durch alkalische Umlagerung Talose, Tagatose, Sorbose und Galtose erhalten.)

In den Pentose-Lösungen wurden je vier Aldozucker gefunden. In der Arabinoselösung Ribose, Arabinose, ein Zucker mit dem gleichen R_F-Wert wie Xylose und ein Zucker mit dem gleichen R_F-Wert wie Lyxose. In der Xylose-Lösung: Lyxose, Xylose, ein Zucker, dessen R_F-Wert mit dem der Ribose identisch war, und ein Zucker, für den das gleich e in Bezug auf Arabinose gilt. Zur Deutung dieses Befundes gibt es zwei Möglichkeiten: entweder wurden aus Arabinose und Xylose je zwei neue, noch nicht bekannte Aldozucker gebildet, oder aber es hat nicht nur eine Umlagerung am C₆, sondern auch am C₅ stattgefunden. An Ketosen enthielt die Arabinose-Lösung Araboketose und zwei weitere Ketozucker, die Xylose-Lösung Xyloketoze (Xylulose) und einen weiteren Ketozucker.

Eingeg. am 9. Juni 1952 [Z 32]

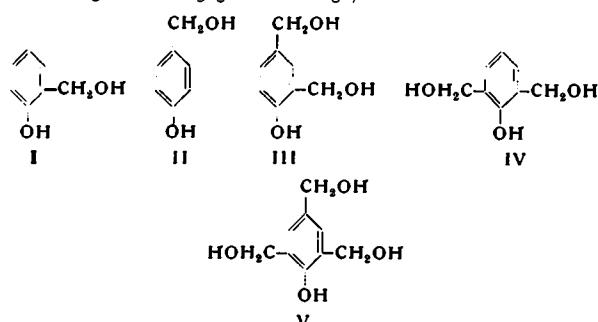
¹⁾ K. Wallenfels u. E. Bernt, diese Ztschr. 64, 28 [1952].
²⁾ E. Sommerfeld, Z. vergl. Physiolog. 22, 420 [1935].
³⁾ G. Malyoth u. H. W. Stein, Biochem. Z. 322, 165 [1951].
⁴⁾ F. Weygand, Ark. Kemi 3, Nr. 2, 11 [1951].
⁵⁾ F. Schneider u. G. A. Erlemann, Zucker-Beih. 1951, 41, Sept.
⁶⁾ G. Malyoth u. H. W. Stein, Biochem. Z. 322, 165 [1951].
⁷⁾ M. A. Jermyn u. F. A. Isherwood, Biochemic. J. 44, 402 [1949].
⁸⁾ E. Malyoth, Naturwiss. 38, 478 [1951].
⁹⁾ Lobry de Bruyn u. W. A. van Ekenstein, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 16, 262, 269, 272 [1897]; 18, 72 [1899]; 19, 1, 5 [1900].

Reindarstellung der Polymethylol-Verbindungen des Phenols

Von Dr. J. REESE, Wiesbaden-Biebrich

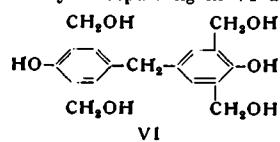
Aus der Forschungsabteilung Kunstharze der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich

Kristallisierte Methylol-Verbindungen substituierter mono- und bifunktioneller Phenole sind durch Anlagerung von Formaldehyd an die betreffenden Phenole in alkalischer Lösung im allgem. leicht erhältlich. Die Isolierung der aus Phenol ableitbaren Methylol-Verbindungen war dagegen schwierig¹⁾.



I und II wurden in verhältnismäßig unbefriedigender Ausbeute bereits erhalten; III–V konnten bisher noch nicht isoliert werden. Die Anwesenheit zumindest von III und V aber ist indirekt mit Sicherheit nachgewiesen²⁾.

Von V wurde angenommen, daß es sehr unbeständig sei und leicht unter Formaldehyd-Abspaltung in VI übergehen würde¹⁾.



III ließ sich jetzt durch Anlagerung weiteren Formaldehyds an I bzw. II rein darstellen. Es gelang auch, III und sogar V unmittelbar aus den Produkten der Phenol-Formaldehyd-Anlagerung rein, kristallisiert herauszuarbeiten und ihre Konstitution sicherzustellen.

Der Formaldehyd wurde bei 80° unter Verwendung 50proz. NaOH in sehr kurzer Reaktionszeit angelagert. Nach vorsichtigem Ansäuern mit verd. Säuren konnten die Phenolalkohole durch erschöpfende Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln aufgetrennt werden. Mit Chloroform wurde nicht umgesetztes Phenol sowie der größte Teil des I entfernt, mit Äther dann die Hauptmenge des II erfaßt, und schließlich fiel bei Extraktion mit Essigester III an. Nach Einengen der wäßrigen Lösung im Vakuum wurde nochmals mit Essigester und schließlich mit Methylacetat extrahiert. War die verwendete Menge Formaldehyd zur Bildung von V ausreichend, so konnte es aus den letzten Ausfällen isoliert werden.

Nach bisherigen Versuchen werden etwa 10 g III aus 1,5 Mol Formaldehyd und 1 Mol Phenol erhalten und etwa 4 g V bei Verwendung von 2 Mol Formaldehyd.

Die Methylol-Verbindungen wurden auch auf einem anderen Weg erhalten: Phenol-carbonsäureester werden mit LiAlH₄ mehr oder weniger glatt zu entspr. Phenolalkoholen reduziert. Diese Reduktionsmethode ist allgem. anwendbar und kann in der Phenolharzchemie noch wichtige Dienste bei der Herstellung unbekannter Methylol-Verbindungen, etwa des m-Kresols, leisten³⁾. Ferner wird durch Reduktion von Phenol-carbonsäureamiden auch die Herstellung primärer Phenol-methylenamine möglich.

Entsprechend wurde außer I, II, III und V auch IV gewonnen. V wurde aus dem Oxy-trimesinsäure-trimethylester erhalten. I, II, III und IV wurden entsprechend aus den Methylestern der Salicylsäure, p-Oxy-benzoësäure, 4-Oxy-isophthalsäure und 2-Oxy-isophthalsäure gewonnen.

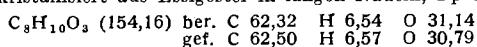
III, IV und V geben mit FeCl₃-Lösung die für o-Phenolalkohole charakteristische Blaufärbung. Sie sind in reinster Form bei gewöhnlicher Temperatur ebenso beständig wie I und II und durch einen scharfen Schmelzpunkt charakterisiert.

¹⁾ Vgl. K. Hultzsch: Chemie der Phenolharze, Springer-Verlag, 1950, S. 32.

²⁾ G. R. Sprengling u. J. H. Freeman, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1982 [1950]; K. H. Meyer, Diskussionsbemerkung, Trans. Faraday Soc. 32, 345 [1936]; R. W. Martin, J. Amer. Chem. Soc. 73, 3952 [1951].

³⁾ S. R. Finn u. J. W. G. Musty, J. appl. Chem. 1, 182 [1951], haben bereits LiAlH₄ zur Darstellung des 2-Hydroxymethyl-3,5-dimethylphenols aus dem entspr. Aldehyd benutzt.

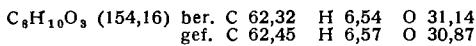
III kristallisiert aus Essigester in langen Nadeln, Fp 96°.



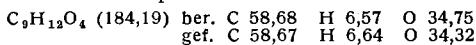
Mit Diazomethan wird der bei 103° schmelzende Methyläther erhalten. Er wird durch Permanganat zur 4-Methoxy-isophthal-säure oxydiert, womit die Konstitution von III einwandfrei sicher gestellt ist.

IV ist aus Benzol oder Chloroform umkristallisierbar; Blättchen vom Fp 101°⁴⁾.

⁴⁾ Nach Abschluß der Versuche wurde uns eine Arbeit von S. R. Finn u. J. W. G. Musty, J. appl. Chem. 2, 88 [1952], bekannt, derzu folge IV durch Enthalogenierung von p-Chlorphenol-dialkohol mittels Raney-Nickel erstmalig dargestellt wurde. Der Fp wird auch dort mit 101° angegeben.



Methyläther: Fp 93°, durch Methylierung mit Diazomethan. V fällt aus Essigester oder Methylacetat in Rhomboeder-ähnlichen Kristallen vom Fp 91° an.



Mit dieser Reindarstellung von Phenolalkoholen ist es nun möglich, den Kreis der für das Studium der Phenolharzchemie äußerst wichtigen Modellverbindungen auszuweiten.

Meinen Mitarbeiterinnen Frau L. Schroeter und Fr. I. Opel danke ich für geschickte Hilfe bei den Versuchen.

Eingeg. am 17. Juni 1952 [Z 34]

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Hannover

am 12. Juni 1952

R. SCHWARZ, Aachen: Neuere Ergebnisse der Siliciumchemie.

Bei der thermischen Zersetzung langketiger gesättigter Siliciumchloride entsteht, wie schon länger bekannt, das Siliciummonochlorid (SiCl_x). Der Reaktionsmechanismus seiner Bildung wurde studiert. Es wurde gefunden, daß nach der Gleichung $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2 = 2 \text{ HCl} + \text{Si}_{10}\text{Cl}_{18}$ zunächst ein neuartiges Chlorid als Zwischenglied auftritt, dem die Struktur eines Perchlorsiliciumdecalins zuteilt wird. Dieses geht bei weiterer Temperatursteigerung in höherkondensierte Ringe mit immer steigendem Molekulargewicht und absinkendem Chlor-Gehalt über. Bei 340° wird die Stufe des SiCl erreicht. Dieses ist bis 380° beständig und verliert dann unter Abgabe gesättigter Siliciumchloride mehr und mehr sein Chlor, so daß bei etwa 700° ein Chlor-freies Silicium zurückbleibt. Dieses ist röntgenamorph. Erst nach viertätigem Tempern bei 800° beginnt die Ordnung der Silicium-Atome, und es treten die Interferenzen des normalen Siliciums mit Diamantstruktur auf.

Im Anschluß an einen Bericht über Kieselsäure-ester und Esterähnliche Derivate mit mehrwertigen Phenolen wird über Stickstoff-haltige Silicium-Verbindungen berichtet. Aus Esterchloriden und Ammoniak entstehen Disilazane und cyclische Silazane. Bei der Umsetzung von Triphenoxy-siliciumchlorid mit Hexamethylendiamin entsteht ein Silazin, da die Gruppe Si—NH—C über ein leichtbewegliches Wasserstoffatom verfügt, das unter Abspaltung von Ammoniak reagiert. In ähnlicher Weise entsteht bei der Umsetzung von Adipinsäurechlorid mit Isopropoxy-siliciumamid nicht die erwartete Kette, sondern unter Ringschluß ein Triisopropoxycyclo-tetramethylen-diketosilazin.

Schließlich wird noch über die Mono- und Oligokieselsäuren berichtet, die bei der Hydrolyse der entsprechenden Methylester entstehen. Die Kondensation der Monosäure führt über die Di- und Tri-säure zur Tetra-säure, die eine gewisse Stabilität besitzt. Für sie wird in Analogie mit der Struktur einiger Ester Ringform angenommen. Denselben Schluß muß man auch aus dem Verlauf der Kondensation der aus Siliciumdisulfid entstehenden Kiesel-säure ziehen. Siliciumdisulfid liefert mit Methylalkohol zunächst den Orthoester, entsprechend mit Wasser die Orthosäure, die schnell in eine ringförmige Metakieselsäure übergeht, deren Existenz beim isothermen Abbau deutlich in Erscheinung tritt.

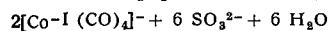
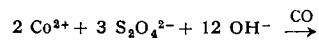
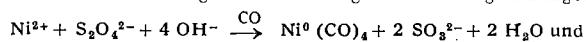
Sch. [VB 384]

GDCh-Ortsverband Köln

am 16. Mai 1952

W. HIEBER, München: Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Metallcarbonyle¹⁾.

Es wird über eine neue Kohlenoxyd-Reaktion von Nickel- und Kobaltsalzen bei Anwesenheit von Dithionit in ammoniakalischer Lösung berichtet²⁾, die unter normalen Bedingungen zum Carbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ führt, und zwar praktisch vollständig. Die Reaktionen verlaufen nach quantitativen Untersuchungen im Sinn folgender Bruttogleichungen:



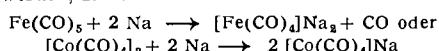
Die Reduktion des 2-wertigen Metallions zum Ni^0 bzw. Co^-I verläuft nachweislich direkt, und zwar über das durch Dithionit-Spaltung erzeugte Metallsulfoxylat-ammoniakat $[\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_x]$.

¹⁾ Desgl. nach einem Vortrag im Bayer-Werk Leverkusen am 15. Mai 1952.

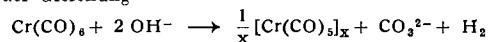
²⁾ Nach Arbeiten mit E. O. Fischer, Z. anorg. Chem. 1952 i. Ersch.

Durch schrittweise Substitution des NH_3 durch CO wird schließlich das reine Carbonyl gebildet, wobei eine erhebliche Verschiebung des Redoxpotentials – wie sonst oft bei Komplexbildung – herbeigeführt wird.

Weiterhin wird der Mechanismus der Basenreaktion des Eisen-pentacarbonyls dargelegt, sowie die Auffassung begründet, daß der Wasserstoff in den Metallearbonyl-hydriden in der äußeren Zone der O-Atome gebunden sein muß. Durch potentiometrische Titration der Carbonylhydride³⁾ in wäßriger Lösung ergibt sich nämlich, daß $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ eine starke, vollständig in Ionen dissoziierende Säure ist, während $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ eine schwache 2-basische Säure mit den Dissoziationskonstanten $K_1 = 3,6 \cdot 10^{-5}$ (\sim Essigsäure) und $K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$ ($\sim \text{H}_2\text{S}$ in 2. Stufe) darstellt. Ferner ermöglicht die Raumchemie der Carbonyl-hydride, deren Molvolumina kleiner sind als das des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – d. h. der Eintritt der H-Atome wirkt kontrahierend auf den Komplex $\text{Me}(\text{CO})_4$ – eine valenztheoretische Deutung und Aussagen über die Konstitution dieser Wasserstoff-Verbindungen, die durch ein Kalottenmodell des $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ veranschaulicht werden (F. Seel)⁴⁾. Messungen der Redoxpotentiale der Carbonylwasserstoffe⁵⁾, die metastabil gegenüber den betr. polymeren Carbonylen $[\text{Me}(\text{CO})_4]_n$ sind, gestatten den Vergleich mit andern Normalpotentialen. Danach erklärt sich, daß Carbonyle durch Alkalimetalle reduziert werden, z. B.



(H. Behrens⁶)). Schließlich zeigt die Untersuchung der Basenreaktion des Chromhexacarbonyls, daß kein flüchtiger Chromcarbonyl-wasserstoff existiert, sondern primär Reaktion im Sinne der Gleichung



eintritt. CO-ärmere Chromcarbonyle lassen sich aus dem alkalischen Reaktionsmedium mittels NH_3 oder Aminbasen abfangen⁶). H. [VB 381]

Chemisches Kolloquium der T.H. Braunschweig

am 19. Mai 1952

R. SUHRMANN und I. WIEDERSICH, Braunschweig: Dialyseversuche an H^+ -Ionen in wäßrigen Salzlösungen zur Aufklärung des Wanderungsmechanismus der H^+ -Ionen.

Es wurde gezeigt, daß unter bestimmten Bedingungen, genügend großer Porenradius der Membran, Ermittlung der Membran-constanten und damit des Verhältnisses Diffusionsweg zu Diffusionsquerschnitt durch eine Eichmessung, der Diffusionskoeffizient aus dem Dialysekoeffizienten berechnet werden kann.

Die Konzentration der zu dialysierenden H^+ -Ionen wurde durch EMK-Messung bestimmt, wodurch erreicht wurde, daß der Dialysevorgang laufend verfolgt werden konnte.

Die Fremdsalzkonzentration war durchweg so hoch gewählt, daß die elektrostatische Verkettung der H^+ -Ionen vernachlässigt werden konnte.

Der Diffusionskoeffizient des H^+ -Ions nimmt in Salzlösungen mit abnehmender Wasserkonzentration ab. Diese Abnahme ist bei stark hydratisierten Ionen größer als bei weniger stark hydratisierten. Bei den Alkalichloriden ist die Reihenfolge der Salze $\text{LiCl}, \text{NaCl}, \text{KCl}$. In KCl -Lösungen hat der Diffusionskoeffizient die größten Werte. Bei geringen H_2O -Konzentrationen, wenn

³⁾ Nach Arbeiten mit W. Hübel, Z. Naturforsch., 7b, 322 [1952].

⁴⁾ W. Hieber u. F. Seel, Chem. Ber. 85, 647 [1952].

⁵⁾ H. Behrens, Z. Naturforsch., 7b, 321 [1952].

⁶⁾ Nach Arbeiten mit W. Abeck, Z. Naturforsch. 7b, 320 [1952].