

8. Februar 1955

RICHARD KUHN, Heidelberg: Über die Oligosaccharide der Frauenmilch.

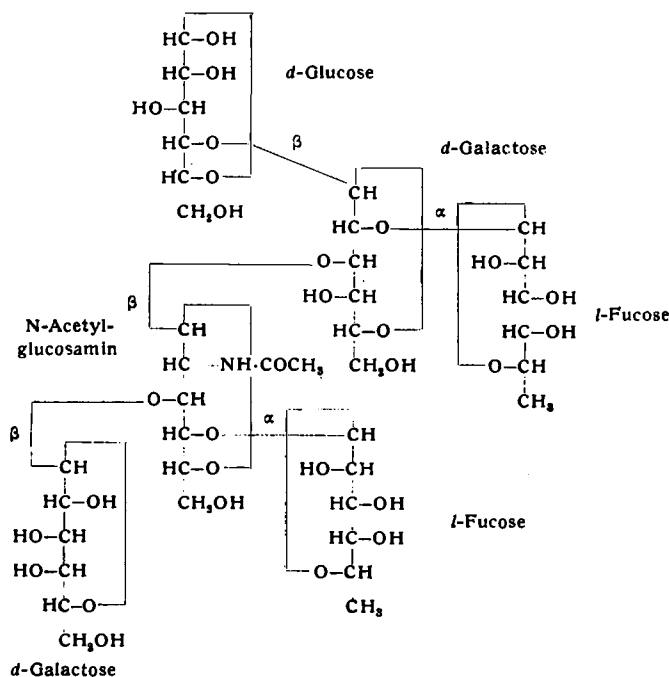
In der Frauenmilch kommen neben Lactose ($\sim 7\%$) in beträchtlicher Menge (0,4–0,5%) Oligosaccharide vor, von denen 5 in chromatographisch reiner Form gewonnen wurden: 1 Trisaccharid (Fuosido-lactose), 1 Tetrasaccharid (Lacto-N-tetraose), 2 Pentasaccharide (Lacto-N-fuco-pentaose I und II) und 1 Hexasaccharid (Lacto-N-difucohexaose). Durch Abspaltung von L-Fucose lassen sich die beiden Pentasaccharide und das Hexasaccharid in Lacto-N-tetraose verwandeln. Die mit A. Gauhe und H. H. Baer ausgeführten Untersuchungen haben zu einem Einblick in den Bauplan geführt.

Das Trisaccharid ($> \text{Glucose} > \text{Galactose} > \text{L-Fucose}$) ist 2'- α -L-Fucopyranosyl-lactose. Nach Permethylierung wurde 3,4,6-Trimethyl-galactose erhalten, die auch synthetisch aus 3,4,6-Trimethyl-galactal gewonnen werden konnte. Die in der Literatur beschriebene 3,4,6-Trimethyl-galactose hat ganz andere Eigenschaften und kann nicht die ihr zugeschriebene Konstitution besitzen.

Im Tetrasaccharid ($> \text{Glucose} > \text{Galactose} > \text{N-Acetylglucosamin} > \text{Galactose}$) ist die reduzierende Hälfte Lactose. Die nicht reduzierende Hälfte ist 3- β -Galactosido-N-acetylglucosamin, dessen Osazon mit dem der synthetisch gewonnenen 3- β -Galactosidoglucose und 3- β -Galactosido-fructose identifiziert wurde.

Das Pentasaccharid I ist Morgan-Elson-positiv, das Pentasaccharid II gibt nach Erwärmen mit verd. Sodalösung die Farb-reaktion mit p-Dimethyl-aminobenzaldehyd nicht. Es wird angenommen, daß im Pentasaccharid II die L-Fucose am 4-ständigen Hydroxyl des N-Acetylglucosamins haftet.

Für das Hexasaccharid, $\text{C}_{38}\text{H}_{66}\text{O}_{22}\text{N}$ (Mol.-Gew. = 999,91), das Morgan-Elson-negativ ist, wird folgende Konstitutionsformel in Betracht gezogen, welche die Formelbilder des Trisaccharids, des Tetrasaccharids und der beiden Pentasaccharide in sich schließt.



Man erkennt 3 β - und 2 α -Bindungen sowie das Fehlen von Verknüpfungen in 1,6-Stellung. Noch unbewiesen ist die zentrale Bindung in der Tetraose, die 1,3- geschrieben ist. Es kann sich auch um eine 1,4-Bindung handeln. 1,2-Bindung ist ausgeschlossen, weil die Lacto-N-triose I ($> \text{Galactose} > \text{N-Acetylglucosamin} > \text{Galactose}$) ein Osazon liefert, und 1,6-Bindung scheidet aus, weil Lacto-N-biose II ($> \text{Galactose} > \text{N-Acetylglucosamin}$) von synthetischer 6- β -N-Acetylglucosaminido-galactose, die mit W. Kirschenlohr dargestellt wurde, verschieden ist.

Die von K. Wallenfels beschriebene „Lactobiose I“ ist mit Allo-lactose (6- β -Galactosido-glucose), die nach B. Helferich synthetisch hergestellt wurde, identisch. In frischer normaler Frauenmilch kommt Allo-lactose nicht vor. Sie entsteht leicht bei der Einwirkung von bakteriellen Fermenten auf milchzuckerhaltige Lösungen.

[VB 654]

am 27. Januar 1955

ULRICH HOFMANN, Darmstadt: Die rhomboedrische Modifikation des Graphits (gemeinsam mit H. P. Boehm).

Die Untersuchung von 46 Vorkommen und Typen der Natur- und Kunstgraphite hatte ergeben¹), daß die rhomboedrische Modifikation sich von selbst in die hexagonale Modifikation umwandelt, wenn den Schichtebenen die Möglichkeit gegeben wird, sich neu zueinander zu ordnen, z. B. durch die Wirkung hoher Temperaturen (2–3000 °C) oder durch die Rückbildung von Graphit aus Graphit-Verbindungen (Zimmertemperatur bis 600 °C). Die rhomboedrische Modifikation ist in diesem ganzen Temperaturbereich instabil. Demgemäß tritt sie in bergfrischen Naturgraphiten und Einkristallen sowie in Kunstgraphiten nur sehr selten auf. Sie entsteht aus der hexagonalen Modifikation durch gelinde mechanische Beanspruchung, z. B. beim Mahlen oder Pressen. Bei stärkerer Beanspruchung tritt eine unregelmäßige Verschiebung der Schichtebenen ein, die den Unterschied zwischen beiden Modifikationen zum Verschwinden bringt.

Die Entstehung der rhomboedrischen Modifikation kann durch eine Translationshemmung bei gelinder mechanischer Beanspruchung erklärt werden. Diese Hemmung kann entweder darin bestehen, daß die C-Atome einer Schicht nicht unter den Sechseckmitten der darüberliegenden Schicht durchgeschoben werden können, was ergibt, daß nur jede zweite Schicht um den Betrag von $\frac{2}{3}$ der a-Achse verschoben werden kann, oder, daß die Verschiebung nur unter den Sechseckmitten erfolgen kann, so daß jede zweite Schicht um $\frac{1}{3}$ a verschoben wird.

[VB 652]

GDCh-Ortsverband Marburg-Lahn

am 28. November 1954

P. BAERTSCHI, Basel: Gewinnung von schwerem Wasser durch Destillation von Wasser.

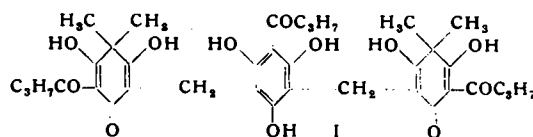
Es wurde eine zweistufige Destillationsanlage beschrieben, mit der pro Tag etwa 35 l aus Elektrolysewerken stammendes Wasser mit $\approx 1\%$ D-Gehalt auf 99,9proz. schweres Wasser aufgearbeitet werden (340 cm³/Tag). Die erste Stufe besteht aus 100 parallelschalteten Füllkörperkolonnen von 20 mm \varnothing und 5,3 m Länge, die mit Prym-Ringen aus Drahtnetz beschickt sind. In der ersten Stufe werden pro Tag etwa 1000 l Wasser verdampft, während der Durchsatz der 6,8 m langen zweiten Stufe nur noch 30 l pro Tag beträgt. Das Wasser wird den einzelnen Kolonnen durch Kapillare zugeführt, die eine genügend genaue Dosierung der Flüssigkeitsströme ermöglichen. Die Anlage arbeitet bei Unterdruck und wird durch Druck- und Temperatursonden vollautomatisch gesteuert.

[VB 646]

am 4. Februar 1955

W. RIEDL, München: Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Filizkörper²).

Für die Filixsäure wird auf Grund der Eigenschaften, Reaktionen und Analysendaten die neue Bruttoformel $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}_{12}$ und die Konstitution I abgeleitet.



Bei Versuchen I durch Kondensation aus den (3) Ringkomponenten und Formaldehyd (2 Mol) zu synthetisieren, ergaben sich erhebliche Schwierigkeiten. Sie beruhen vor allem darauf, daß in einer der Komponenten (mittlerer Ring) notwendig zwei freie Kernstellen vorliegen müssen. Entsprechend konnten bisher, neben wenig Albaspidin, nur hochschmelzende, höhermolekulare Produkte isoliert werden.

Durch Synthese konnte die Konstitution II (R = Isobutyryl) für α -Kosin (A. R. Todd u. Mitarb.³) widerlegt werden. II entspricht vielmehr weitgehend dem Methyl-bis-aspidinol (II, R = Butyryl).

¹) H. P. Boehm u. U. Hofmann, Z. anorg. u. allgem. Chem. 278, 58 [1955].

²) Vgl. auch diese Ztschr. 66, 338 [1954].

³) A. R. Todd, A. J. Birch, J. chem. Soc. [London] 1952, 3102.