

am 8. Februar 1955

E. L. HIRST, Edinburgh: *Some recent developments in the chemistry of the polysaccharides.*

Die Methylierungsmethodik hat für die Strukturermittlung der Polysaccharide durch die chromatographische Analyse sehr an Bedeutung gewonnen. Der Überjodsäure-Abbau und die Grenzen der aus ihm möglichen Aussagen sind wesentlich durch die Methode von Barry erweitert worden:

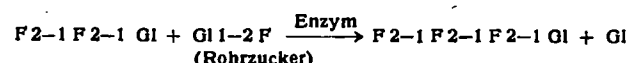
a) Das mit Überjodsäure oxydierte Polysaccharid wird dabei durch Phenylhydrazin in den oxydierten Teil und den nicht angegriffenen Teil aufgespalten.

b) Durch Reaktion der durch die Überjodsäure entstandenen Aldehyd-Gruppen mit Iso-nicotinsäure-hydrazid oder Thiosemicarbazid werden unlösliche Produkte erhalten, deren N- bzw. N- und S-Gehalt Aufschluß über die Anzahl der Angriffspunkte liefert. Dieses Verfahren trug zur Strukturaufklärung verschiedener Polysaccharide bei, wo dies nach den älteren Methoden nicht möglich war (z. B. Gummi arabicum).

Von den Hemicellulosen sind die Xylane, die in Hölzern, Stroh und Grasarten weit verbreitet sind, am besten untersucht. Aus Espartogras wurde ein Xylan isoliert, das nur β -Xylose-Reste, im wesentlichen in 1,4-Stellung verknüpft, enthält. (Die Struktur ist der Cellulose sehr ähnlich, es treten aber wahrscheinlich Verzweigungen auf). Ein anderes Xylan aus Esparto enthält Arabo-furanose-Reste als Seitenketten. Glucuronsäure wurde in den Seitenketten von Weizenstroh-xylan, und 4-Methyl-glucuronsäure im Buchenholzxylin gefunden. Im Xylan aus der Algenart *Rhodomenia palmata* kommen in der Hauptkette neben 1,4-Bindungen auch 1,3-Bindungen vor. Dieser verschiedene Bindungstyp in der Hauptkette wurde auch im β -Glucosan (besteht nur aus β -Glucose-Resten), das in reiner Form aus Gerste erhalten wurde, gefunden. ϵ -Galactan, welches bisher noch nicht rein isoliert werden konnte, weist eine weitere Besonderheit auf. Bei der partiellen Hydrolyse wurde furanoide Arabinose gebunden an pyranoide gefunden.

Fructosane sind ganz oder fast ganz (geringe Mengen D-Glucose) aus Fructose-Resten aufgebaut und können nach Art der Bindung unterteilt werden:

1.) Die eine Gruppe enthält die Fructofuranose-Reste in 1,2-Stellung verknüpft. Die Molekel ist kettenförmig (Inulin). Möglicherweise erfolgt die Bildung von Fructosanen in der Natur mit Hilfe von Transfructosidasen.



2.) Die zweite Gruppe der Fructosane enthält die Fructose-Einheiten in 2,6-Stellung gebunden. Vertreter finden sich in Blättern verschiedener Gräser und ähnlicher Pflanzen. Die Ketten haben sehr unterschiedliche Längen von $n = 3-30$.

3.) Im Triticin kommen beide Bindungstypen vor. Möglicherweise ist die Molekel ringförmig.

Die Pflanzengummi-Arten und Pflanzenschleime besitzen äußerst komplizierte Strukturen. Sie gewinnen an Bedeutung, da sie im Aufbau eine gewisse Ähnlichkeit mit den Bakterien-Polysacchariden besitzen. Als Bausteine wurden häufig verschiedene Hexosen u. a. auch D-Galactose, 6-Desoxy-hexosen, Pentosen, darunter auch L-Arabinose in pyranoider Form und die Uronsäuren der D-Galactose und D-Glucose bzw. deren 4-Methyläther gefunden. Eine exakte Strukturbestimmung ist noch unmöglich, es scheint

aber, daß die Hauptketten zum größten Teil aus Galactose-Resten, in 1,3- und 1,4-Stellung verknüpft, bestehen. An diese schließen sich komplizierte Seitenketten an. Einzelheiten der Strukturen von Pflanzen-Gummi-Arten wurden beim Gummi arabicum und den Gummi aus der Damascener-Pflaume besprochen. [VB 662]

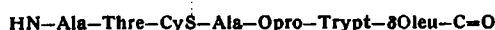
Kolloquium der T. H. Darmstadt

am 1. Februar 1955

T. H. WIELAND, Frankfurt/M.: *Die Konstitution des Phalloidins.*

Phalloidin, einer der giftigen Inhaltsstoffe des grünen Knollenblätterpilzes (*Amanita phalloides*) ist von H. Wieland und seiner Schule in München 1936-1945 als cyclisches Peptid erkannt worden. Im Hydrolysat wurden damals ein Cystein, zwei Alanine, zwei allo-Oxyproline und ein α -Oxytryptophan aufgefunden. Die Fortsetzung der Untersuchungen nach 1945 durch den Vortr. ergab, daß an Stelle von einem Oxyprolin ein Threonin im Phalloidin enthalten ist und der Schwefel des Cysteins mit dem α -Kohlenstoff des Tryptophans in einem Strukturelement $-N-\overset{\overset{H}{\parallel}}{C}-S-$ vorliegt, das bei der Hydrolyse Oxytryptophan und Cystein $-N-\overset{\overset{H}{\parallel}}{C}-OH + HS-$ liefert. Synthetisch konnten in letzter Zeit derartige Verbindungen, z. B. α -Thiomethyl-indolylessigsäure gewonnen werden¹⁾, die genau dasselbe Absorptionspektrum wie Phalloidin haben. Aus dem Vergleich der Extinktion dieser Modellspezies mit der des Toxins ergab sich, unter der berechtigten Zugrundelegung gleicher Extinktionen der gleichen Chromophore, für den Naturstoff ein Mol-Gew. von 880. Gegenüber diesem bleibt für die Summe der oben genannten, isolierten Bausteine ein Defizit von ~ 150 , das einer unerkannten weiteren Bausteinkomponente zukommen mußte. Tatsächlich fand man im Hydrolysat des Giftstoffs durch Papierelektrophorese eine zur Kathode wandernde, Ninhydrin-positive Verbindung, die wegen ihrer mit Alanin und Threonin ähnlichen R_f -Werte der Suche im Papierschichtchromatogramm entgangen war. Diese konnte aus 30 Hochspannungsschichtchromatogrammen isoliert und als kristallisiertes Hydrochlorid (50 mg) gewonnen werden. Sie erwies sich als das Salz einer Lactonbase $C_{24}H_{31}O_8N$ -HCl, die bei kurzer Alkalibehandlung in die neutrale Aminosäure $C_{24}H_{31}O_8N$ überging, die somit eine γ - oder δ -Oxy-Verbindung sein mußte. Die Aufklärung der Konstitution gelang an dem verfügbaren Material; dabei erwies sie sich als α -Amino- γ,δ -dioxycapronsäure. Im Phalloidin liegt der Baustein aber als H_2O -ärmeres Gebilde (β,γ -ungesättigt) vor. Für diese α -Amino- δ -oxybrenz-terebinsäure wird der Name δ -Oxyloucin, für die isolierte Verbindung δ -Oxyloucin-hydrat vorgeschlagen.

Bei der Partialhydrolyse des Phalloidins öffnet sich der Peptid-Ring vorzugsweise an der CO-Gruppe dieser Säure auf Grund ihrer Lactonisierungstendenz. Das so erhaltene ungiftige offene Phalloidin konnte nach Edman über die Phenylisothiocyanate \rightarrow Hydantoine stufenweise abgebaut werden, woraus die Aminosäure-Reihenfolge als



resultierte. Die Querlinien stellen die Bindungen im Phalloidin dar, dessen Konstitution somit ermittelt ist. [VB 663]

¹⁾ Th. Wieland, O. Weiberg, E. Fischer u. G. Hörlein, Liebigs Ann. Chem. 587, 146 [1954].

Rundschau

Die Bestimmung des Bors auf flammenphotometrischem Wege haben J. A. Dean und C. Thompson studiert. Da die verschiedenen bei der Anregung in der Flamme emittierten Banden sich überlappen, ist die Messung im Emissionsmaximum der einzelnen Banden (verwendet werden 492, 518, 546 m μ) nicht gegen die Emission des reinen Lösungsmittels möglich, sondern geschieht durch Vergleich der Emission in den Bandenmaxima gegen die Emission in den Minima zwischen den einzelnen Banden, die bei 482, 505 und 536 m μ liegen. Die Emission des in einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme angeregten Bors wird durch Zugeben von organischen Lösungsmitteln zu der wässrigen Lösung erheblich gesteigert. Verff. arbeiten in einer Lösung, die gleiche Volumteile Wasser und Methanol enthält. Sie können so 2-30 mg B je 100 ml Lösung mit der bei flammenphotometrischen Bestimmungen üblichen Genauigkeit bestimmen. Die durch die Anwesenheit verschiedener Anionen und Kationen hervorgerufenen Störungen werden untersucht. Diese Störungen sind in einer Reihe von Fällen beträcht-

lich, lassen sich aber z.T. in gewissen Grenzen durch Auswahl eines geeigneten Maximum-Minimum-Paares für die Messung beseitigen. Beleganalysen an einigen Bormineralien zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen den flammenphotometrisch und den titrimetrisch gefundenen Werten. Der Zeitbedarf des Verfahrens ist gering. (Analytic. Chem. 27, 42-46 [1955]). —Bd. (Rd 458)

Die kolorimetrische Bestimmung von Nb in Tantal nach der Rhodanid-Methode wurde von M. N. Bukhsch und D. N. Hume überprüft. Die wesentlichen Fehlerquellen dieses Verfahrens sind: unvollständige Extraktion des Nb aus der wässrigen Phase nach Zusatz von KSCN und SnCl₄ mit Äther und Verluste an Nb bedingt durch Hydrolyse des Ta. Kontrollen mit radioaktivem ⁹³Nb ergaben, daß die besten Ergebnisse erhalten werden, wenn die Konzentration an SCN⁻ in der wässrigen Phase stets groß gehalten wird und alles getan wird, um eine Hydrolyse des Ta zu vermeiden. — Die mit K-Pyrosulfat aufgeschlossene Probe wird mit 10proz.