

funden haben, wird auch die niedermolekulare O-Acetyl-lactaminsäure-lactose von Influenza-Virus-B-Lee (durch Adsorption an Erythrocyten gereinigt) bei pH 6 leicht unter Ablösung der Lactose gespalten. Die Konstitutionsaufklärung dieser Substanz verspricht daher einen Einblick in die chemische Natur der Bindungen, die vom Virus enzymatisch gelöst werden. Die O-Acetyl-lactaminsäure-lactose wird auch vom RDE, dem *receptor destroying enzyme* der Choleravibionen, unter Freisetzung von Lactaminsäure bzw. von O-Acetyl-lactaminsäure hydrolytisch gespalten.

Eingegangen am 1. März 1956 [Z 301]

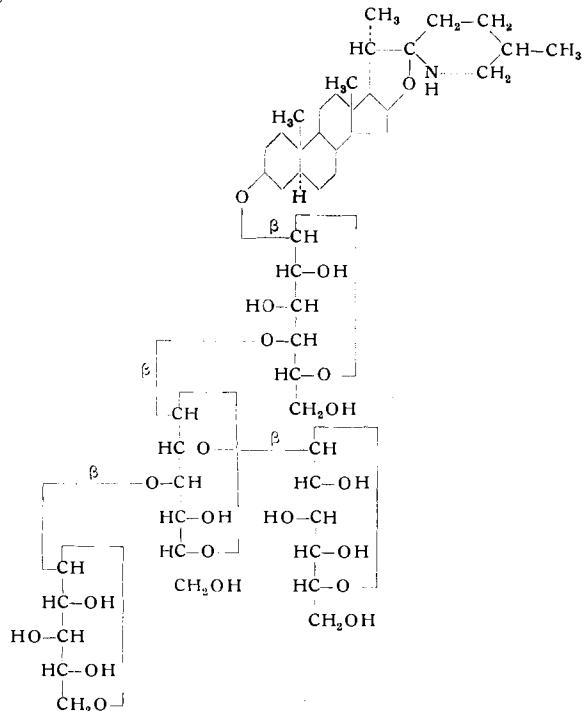
Die Konstitution des Tomatins

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN,

Dr. IRMENTRAUT LÖW und H. TRISCHMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
Heidelberg, Institut für Chemie

Das mit dem Aglykon (Tomatinidin) verknüpfte, in Substanz noch unbekannte Tetrasaccharid (Lycotetraose), das aus 1 Mol D-Galactose, 2 Mol D-Glucose und 1 Mol D-Xylose aufgebaut ist, hat sich als verzweigt erwiesen. Wir haben die Lycotriose¹⁾ (2,5 g aus 50 g Tomatin) mit braunem Palladiumhydroxyd-Bariumsulfat²⁾ hydriert und den krist. Lycotriit in Dimethylformamid³⁾ permethyliert⁴⁾. Die Säurespaltung lieferte in guter Ausbeute neben 1,2,3,5,6-Pentamethyl-dulcit und 2,3,4,6-Tetramethyl-D-glucose 3,4,6-Trimethyl-D-glucose. Diese (Ber. C 48,64 H 8,16, OCH₃ 41,89 Gef. C 48,84 H 8,25 OCH₃ 41,74) hat sich nach Drehung ([α]_D²⁰ = + 75°, H₂O), R_f-Wert, Verbrauch von 1,0 Mol Perjodsäure sowie durch ihr Phenylsazone (gelbe Stäbchen vom Fp und Misch-Fp 77–79°C, 1R-Spektrum und Debye-Scherrer-Linien) als identisch mit 3,4,6-Trimethyl-D-glucose aus 3,4,6-Trimethyl-D-glucal⁵⁾ erwiesen. Die Lycotriose > D-Galaktose > D-Glucose > D-Glucose ist somit β-D-Glucopyranosyl (1 → 2)-β-D-glucopyranosyl(1 → 4)-α-D-galactopyranose. 3,4,6-Trimethyl-D-glucose wurde auch erhalten, wenn aus Tomatin zunächst mit verd. Säure nur die D-Xylose abgespalten und das so gewonnene krist. β₁-Tomatin permethyliert und hydrolysiert wurde.



Wird permethyliertes Tomatin (Jodmethylet Ber. OCH₃ 27,4, Gef. OCH₃ 27,0) mit Säure gespalten, so erhält man, gleichfalls in guter Ausbeute, an Stelle von 3,4,6-Trimethyl- die 4,6-Dimethyl-D-glucose vom Fp 163–164°C, [α]_D²⁰ = + 118° (3 min) → + 67,5° (c = 0,66 in H₂O), die mit einem von Prof. Dr. O. Th.

¹⁾ Chem. Ber. 86, 1027 [1953].

²⁾ Diese Ztschr. 67, 785 [1955].

³⁾ Ebenda 67, 32 [1955].

⁴⁾ Vgl. R. Kuhn u. H. H. Baer, Chem. Ber. 89, 504 [1956].

⁵⁾ Vgl. die Darstellung von 3,4,6-Trimethyl-D-galactose aus 3,4,6-Trimethyl-D-galactal bei R. Kuhn u. H. H. Baer, Chem. Ber. 88, 1537 [1955].

Schmidt freundlicherweise überlassenen Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung gab und mit diesem auch im R_f-Wert übereinstimmte. Die D-Xylose ist somit verknüpft mit dem Hydroxyl am C-Atom 3 des Glucose-Restes der Lycobiose (> D-Galactose > D-Glucose). Dem Tomatin, dessen Aglykon strukturell bereits geklärt ist⁶⁾, kommt demnach nebenstehende Formel zu.

Entsprechend der Pyranose-Struktur des D-Xylose-Restes gibt Tomatin mit Perjodsäure und anschließend mit Natriumborhydrid⁷⁾ neben Glycerin auch Äthylenglykol. Nach allen vorliegenden Abbauergebnissen ist das Tetrasaccharid des Demissins mit dem des Tomatins identisch.

Eingegangen am 2. März 1956 [Z 302]

Nachweis von 3,4-Benzpyren unter den Rauchprodukten

Von Prof. Dr. H. LETTRÉ,
Dr. A. JAHN und CH. HAUSBECK

Institut für experimentelle Krebsforschung der Universität Heidelberg

Das Problem eines Zusammenhangs zwischen Rauchen und Krebs ist in neuerer Zeit wieder stark diskutiert worden⁸⁾. Im kondensierten Rauch von in einer Rauchmaschine gerauchten Zigaretten konnten aromatische Kohlenwasserstoffe, darunter 3,4-Benzpyren, nachgewiesen werden⁹⁾. 1935 haben Schürch und Winterstein¹⁰⁾ in einem Teer, der durch Kondensation des Rauches von maschinell gerauchten Zigarren erhalten wurde, durch chromatographische Adsorption keine aromatischen Kohlenwasserstoffe nachweisen können. Wir haben die nach dem Rauchen von Zigaretten verbleibenden Reststücke gesammelt, mit Aceton extrahiert und den aus dem Gesamtextrakt gewonnenen, in Cyclohexan löslichen, neutralen Anteil der chromatographischen Adsorption an Aluminiumoxyd unterworfen. Hierbei konnten Fraktionen erhalten werden, die nach dem Absorptionsspektrum aromatische Kohlenwasserstoffe, darunter das cancerogene 3,4-Benzpyren, enthalten¹¹⁾. Die negativen Ergebnisse von Schürch und Winterstein¹⁰⁾ sind nach unseren Erfahrungen so zu erklären, daß nur aus Cyclohexan (oder weniger gut Petroläther) eine Auftrennung erzielt werden kann, während mit anderen Lösungsmitteln wie Benzol, Äther, Methanol und Mischungen keine Abtrennung von Fraktionen möglich ist, die ein charakteristisches Absorptionsspektrum zeigen. Die Absolutmenge an 3,4-Benzpyren kann nach der Absorption auf etwa 400 γ aus 1500 Zigarettenreststücken geschätzt werden. Eine zunächst gewonnene, stärkst angereicherte Fraktion enthielt bei einem Gesamtgewicht von 28 mg ca. 100 γ 3,4-Benzpyren, also 0,36% (ca. 3600fache Anreicherung). Eine Isolierung des Benzpyrens in Substanz ist aus den uns zur Verfügung stehenden Materialmengen daher nicht möglich. Wir haben zunächst geprüft, ob in Mischungen von 3,4-Benzpyren mit verschiedenen Fraktionen des Tabakteers das Benzpyren durch das Absorptionsspektrum qualitativ und quantitativ bestimmt werden kann. Durch die Zugabe der Begleitstoffe kann eine Verschiebung der Maxima eintreten, jedoch ist die qualitative Identifizierung auch in den Gemischen möglich. Quantitativ sind natürlich große Fehlermöglichkeiten gegeben. Durch wiederholte Adsorption der Benzpyren-haltigen Fraktionen wurde eine weitere Auftrennung und Anreicherung angestrebt. Es war möglich, hierbei teilweise die Grundabsorption der Begleitsubstanzen zu vermindern, so daß ein Absorptionsspektrum resultiert, in dem der Verlauf der Absorption des 3,4-Benzpyrens besser zum Ausdruck kommt. In Bild 1 ist eine Kurve (I) einer Fraktion der von reinem 3,4-Benzpyren (c = 3 mg/l, Kurve II) gegenübergestellt. Wir halten es nach unseren Ergebnissen für sehr wahrscheinlich, daß die im Tabakteer vorhandene Substanz dieser Fraktion 3,4-Benzpyren ist. Da wir vergleichend aus nicht gerauchten Zigaretten bei gleicher Fraktionierungsmethode keine Fraktionen mit dieser Absorption erhalten haben, muß dieses sich während des Rauchprozesses gebildet haben. Die Bedingungen des Rauchprozesses

⁶⁾ R. Kuhn u. I. Löw, Chem. Ber. 85, 416 [1952]; R. Kuhn, I. Löw u. H. Trischmann, diese Ztschr. 64, 397 [1952]; Chem. Ber. 86, 372 [1953]; F. C. Uhle u. J. A. Moore, J. Amer. chem. Soc. 76, 6412 [1954]. Die Konfiguration an den C-Atomen 22 und 25 ist noch nicht eindeutig anzugeben.

⁷⁾ Nach M. Viscontini, D. Hoch u. P. Karrer, Helv. chim. Acta 38, 642 [1955].

⁸⁾ F. Lickint: Ätiologie und Prophylaxe des Lungen-Krebses als ein Problem der Gewerbehygiene und des Tabakrauchs. Dresden, Theodor Steinkopff 1953. E. L. Wynder, E. A. Graham u. A. B. Croninger, Cancer Res. 13, 855 [1953]. A. Ochsner: Smoking and Cancer. London, F. Müller 1955.

⁹⁾ B. T. Commins, R. L. Cooper u. A. J. Lindsey, Brit. J. Cancer 8, 296 [1954]. R. L. Cooper, A. J. Lindsey u. R. E. Waller, Chem. and Ind. 1954, 1418. C. Seelkopf, Z. Lebensmittelunters. u. -forschung 1955, 218.

¹⁰⁾ O. Schürch u. A. Winterstein, Z. Krebsforsch. 42, 76 [1935].

¹¹⁾ H. Lettré u. A. Jahn, Naturwissenschaften 42, 210 [1955].