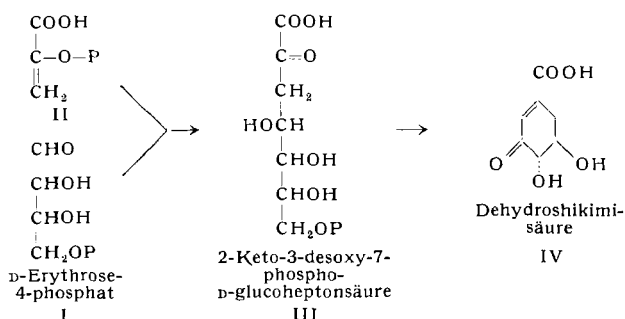


Drehung und sonstigen Eigenschaften mit unserem synthetischen Präparat als identisch erwies. Es liegt hier wieder ein Fall vor, wo die organische Synthese in einwandfreier Weise Konstitution und Konfiguration eines interessanten Naturprodukts beweisen konnte. Zum Überfluß wurde dann noch, nach Methoden, die dem Leser nun hinlänglich bekannt sind, die L-Erythrit-4-phosphorsäure synthetisiert. Wie zu erwarten zeigte sie die umgekehrte optische Drehung des natürlichen Produkts⁴⁰⁾.

Von besonders weittragender biologischer Bedeutung erscheint das folgende Enzymexperiment zu sein, das P. R. Srinivasan, M. Katagiri und D. B. Sprinson⁴³⁾ an der Columbia University in New York mit den in unserem Laboratorium bereiteten synthetischen Kohlehydrat-phosphorsäuren ausführten. Diese Autoren kondensierten D-Erythrose-4-phosphorsäure (I) mit Phosphobrenztraubensäure (II)⁴⁴⁾ unter dem Einfluß eines zellfreien Extraktes



- ⁴³⁾ P. R. Srinivasan, M. Katagiri u. D. B. Sprinson, J. Amer. chem. Soc. 77, 4943 [1955]. Vgl. auch D. B. Sprinson in „Essays in Biochemistry“, Samuel Graff, Herausgeber, John Wiley and Sons Inc., New York 1956, S. 267.
⁴⁴⁾ E. Baer u. H. O. L. Fischer, J. biol. Chemistry 180, 145 [1949].

von *Escherichia coli* (Mutante 83–24) in einer Ausbeute von 90% zu Dehydroshikimisäure (IV). Als Zwischenprodukt konnte 2-Keto-3-desoxy-7-phospho-D-glucoseheptonsäure nachgewiesen werden⁴⁵⁾.

Diese enzymatische Bildung einer hydroaromatischen Pflanzensäure aus kleinen Kohlenhydrat-phosphorsäuren mit gerader Kette scheint uns ein interessanter Modellversuch zu sein. Von ihm ausgehend kann man überlegen, wie vielleicht in der organischen Welt die hydroaromatischen Verbindungen und aus ihnen die Aromaten gebildet werden könnten. Hat man doch schon immer vermutet, daß Kohlenhydrate das Ausgangsmaterial z. B. für Lignin sein könnten, ohne daß man aber die Stufen des Ringschlusses formulieren konnte.

Die im Pflanzenreich vorkommende Shikimisäure⁴⁶⁾ geht übrigens unter sehr milden Bedingungen in Protocatechusäure über, so daß wir hier einen guten Weg vom Kohlenhydrat zum Benzol-Abkömmling vor uns haben.

Da die Shikimisäure nach B. D. Davis und Mitarbeitern⁴⁷⁾ auch ein Zwischenprodukt bei der Bildung der aromatischen Aminosäuren Phenylalanin, Tyrosin, Tryptophan und p-Aminobenzoessäure im bakteriellen Stoffwechsel ist, so ergibt sich hier ein weiterer biologischer Ausblick.

Es gewährt dem organischen Chemiker Befriedigung, daß mit Hilfe seiner synthetischen Produkte wichtige Reaktionen des biologischen Stoffwechsels chemisch sichergestellt oder sozusagen „untermauert“ werden können.

Eingegangen am 12. April 1957 [A 807]

- ⁴⁵⁾ D. B. Sprinson in „Essays in Biochemistry“, Samuel Graff, Herausgeber, John Wiley and Sons Inc., New York, 1956, S. 267.
⁴⁶⁾ S. u. a. H. O. L. Fischer u. Gerda Dangschat, Helv. chim. Acta 20, 705 [1937]; Naturwissenschaften 26, 562 [1938].
⁴⁷⁾ B. D. Davis, J. biol. Chemistry 197, 315 [1951]; B. D. Davis, in Amino Acid Metabolism, herausgeg. von W. D. McElroy u. B. D. Glass, The Johns Hopkins Press, Baltimore 1955, S. 799.

Beiträge zur Chemie der Stärke und der Cycloglucane (Schardinger-Dextrine)

Von Prof. Dr. K. FREUDENBERG, Heidelberg

Nach der Ermittlung der Verzweigungsstelle im Amylopektin (1940) wurde die Konstitution der Schardinger-Dextrine (Cyclo-amylosen) aufgeklärt und ihre Fähigkeit zur Bildung von Einschlußverbindungen aus der Molekelform gedeutet. Die Analogie zwischen den Jod-Verbindungen des α -Dextrins und der Stärke führte zur Deutung der Jod-Stärke und Begründung des schraubenförmigen Baues von Teilen des Polysaccharids. Beziehungen zwischen Konstellation (Konformation) und optischem Drehungsvermögen sowie zwischen äquatorialem Bau der Cellulose und Wasserstoff-Bindungen in beiden Polysacchariden wurden aufgefunden (1939–1943).

Kontinuierliche Ketten mit Maltose-Bindung

Bei der Ermittlung der chemischen Konstitution ist die Cellulose der Stärke vorangegangen. Wir wissen heute den Grund: Die Cellulose ist so gut wie einheitlich, während die Stärke aus einem verzweigten Anteil, dem Amylopektin, und einem kleineren unverzweigten, dem Amylose, besteht. Eine andere Erleichterung bei der Bearbeitung der Cellulose ist die schwerlösliche und sehr leicht kristallisierende Octacetyl-cellobiose, der in der Stärkechemie an Kristallisationsfreudigkeit, nicht aber an leichter Darstellbarkeit, nur die Heptacetyl-maltose gegenüberzustellen ist. So kam es, daß der erste Schritt über das Disaccharid hinaus an der Cellulose getan werden konnte. Aus der Kinetik des Abbaus der Cellulose, geprüft an der Ausbeute an

Cellobiose, ergab sich, daß in ihrer Riesenmolekel eine Glucose wie die andere gebunden ist¹⁾. Diese Auffassung wurde später befestigt durch die Messung der Geschwindigkeit der Hydrolyse und der optischen Drehung der Cellulose und ihrer Oligosaccharide^{2, 3)}. Kinetik des Abbaus und Drehungsvermögen bestätigen eindeutig die 1921 ermittelte einheitliche Bindung nach Art der Cellobiose, die alsdann W. N. Haworth und H. Staudinger ihren Untersuchungen an der Cellulose zugrunde gelegt haben. Diese Bindungsart ist identisch mit der „Hauptvalenzbindung“, wie sie in einer die folgenden Jahre erfüllenden Polemik genannt wurde.

- ¹⁾ K. Freudenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 770 [1921].
²⁾ Übersicht in K. Freudenberg: Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933; ferner:
³⁾ K. Freudenberg u. G. Blomqvist, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2070 [1935].

Die bei der Cellulose entwickelte Technik der Konstitutionsermittlung mit Hilfe der Kinetik des Abbaus ist bei der Stärke nur in beschränktem Umfang anwendbar⁴⁾. Maltose läßt sich zwar in Form ihres Heptacetats isolieren. Trotz guter Eigenschaften zeigt es jedoch nicht die Vorzüge der Octacetyl-cellobiose. Die freien Oligosaccharide und ihre Acetate sind nicht oder nicht leicht zur Kristallisation zu bringen. Auch im methylierten Zustande, in dem sie destilliert werden können, läßt sich die α - von der β -Form nicht trennen. Die Hydrolysenkonstante der Maltose und die Anfangsgeschwindigkeit der Spaltung der Stärke liegen viel näher beieinander als die entsprechenden Werte bei der Cellulose. So mußte die Untersuchung bei der Feststellung Halt machen, daß bei weitem die größte Zahl der Bindungen von Glucose zu Glucose, schätzungsweise mehr als 90%, von der Art der Maltose-Bindung sind und weder β -Bindungen noch Furanoside vorkommen⁵⁾. Auch konnte ausgesagt werden, daß die hohe Ausbeute an Maltose beim Abbau mit β -Amylase dadurch zustande kommt, daß das Enzym vom Kettenende her Maltose um Maltose abtrennt⁶⁾.

Struktur der Verzweigungsstelle

Daß die Molekel der Stärke verzweigt sei, wurde lange vermutet. *K. H. Meyer* und *H. Mark* haben zuerst Kettenverzweigung oder netzförmigen Bau der Stärke mit oder ohne Mitwirkung von Phosphorsäure diskutiert⁷⁾. *E. Waldschmidt-Leitz* und *K. Mayer*⁸⁾ schrieben der Phosphorsäure eine vernetzende Rolle zu. 1935 wurde von *H. Elsner*⁹⁾ erneut die Vermutung ausgesprochen, daß die Glucoseketten in der Stärke verzweigt seien. *H. Staudinger* und *H. Eilers*¹⁰⁾ wandten sich auf Grund einer viscosimetrischen Prüfung der Stärke endgültig dieser Auffassung zu. Als es gelang, vollständig methylierte Stärke in guter Ausbeute herzustellen¹¹⁾, konnte die Frage nach der Struktur der Verzweigungsstelle aufgegriffen werden^{11, 13)}.

Das beste Verfahren ist Umsetzung mit Lithium in flüssigem Ammoniak und Behandlung mit Jodmethyl¹²⁾. Dabei tritt zwar eine Verminderung des Molekulargewichts ein, jedoch nicht von solchem Ausmaße, daß die präparativen Operationen dadurch gestört würden. Bei der Hydrolyse der methylierten Stärke entsteht, wie schon früher festgestellt war, hauptsächlich 2,3,6-Trimethyl-glucose, woraus hervorgeht, daß die Mehrzahl der Bindungen von Glucose zu Glucose 1,4-Bindungen sind. Daneben treten, aus den Endgruppen stammend, einige Prozente 2,3,4,6-Tetramethyl-glucose auf, und etwa ebensoviel oder sogar ein wenig mehr eines Gemisches von Dimethyl-glucosen. Hier ergab sich eine Schwierigkeit. Es zeigte sich^{11, 13)}, daß bei der Hydrolyse die zur Hauptsache entstehende Trimethyl-glucose nicht ganz unverändert bleibt und zu einem geringen Teil in Dimethyl-glucose verwandelt wird. Zieht man diesen Anteil ab, so ist dennoch beim Abbau der Stärke ein weitaus größerer Teil an Dimethyl-glucose fest-

stellbar, und zwar ganz überwiegend 2,3-Dimethyl-glucose. Hieraus geht hervor, daß die Verzweigungsstelle zum weit-aus größten Teil die 6-Stellung ist.

Ältere Vorstellung von einer Schraubung

Inzwischen war die Stärkechemie in verschiedenen Laboratorien gut vorangeschritten. In Genf hat *K. H. Meyer* die saubere Trennung und Unterscheidung des Amylopektins von der Amylose gelehrt. *K. Myrbäck* in Stockholm hat die Wirkung der α -Amylase auf Stärke aufgeklärt. Bekanntlich bleibt dieser Abbau, scheinbar wenigstens, stehen, wenn neben Glucose und niederen Oligosacchariden Kettenstücke erreicht sind, die 5, 6- und 7-Glucose-Einheiten enthalten. *C. S. Hanes*¹⁴⁾ hat aus diesem vermeintlichen Stillstand des Abbaus die Vorstellung entwickelt, daß die Stärkeketten in Schrauben angeordnet seien. Eine Schraubenwindung besteht aus durchschnittlich sechs Glucose-Einheiten. Der α -amylatische Abbau besteht nach der damaligen Auffassung von *Hanes* darin, daß eine Windung durch Hydrolyse herausgeschnitten wird, wodurch die Zahl von 5, 6 und 7 Einheiten erklärt wäre. *K. Myrbäck* hat jedoch gezeigt, daß dieser Stillstand nicht wirklich ist, sondern daß der α -amylatische Abbau lediglich stark verlangsam wird, wenn die genannte Zahl von ungefähr 6 Kettengliedern unterschritten wird. Bei genügender Dauer geht der Abbau weiter. Der Hypothese von *Hanes* war demnach der Boden entzogen, und sie mußte aufgegeben werden¹⁵⁾.

Aufklärung der Konstitution der Schardinger-Dextrine

Aber ein anderer Abbau der Stärke war noch gänzlich unerklärt. Der Wiener Mykologe *F. Schardinger* hat 1903 bei der Einwirkung des von ihm hierbei entdeckten und benannten *Bacillus macerans* auf die Stärke festgestellt, daß in großer Menge Abbauprodukte entstanden, die weder *Fehlingsche* Lösung noch alkalische Jod-Lösung reduzierten. Wird ihre wäßrige Lösung mit Äther, Chloroform oder anderen organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln geschüttelt, so entstehen kristalline Addukte dieser Lösungsmittel mit oligosaccharidischen Spaltstücken, die nunmehr abfiltriert werden können und, vom addierten Lösungsmittel befreit, unmittelbar aus Wasser kristallisieren. *Schardinger* hat das in größerer Menge anfallende Produkt α -Dextrin genannt, das in geringerer Menge auftretende β -Dextrin. Beide haben die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$. Daneben fanden sich Anzeichen für weitere wesentlich schwerer lösliche Produkte ähnlicher Art. Während α - und β -Dextrin Verbrennungswärmen aufweisen, die der Stärke entsprechen, fällt, wie *P. Karrer* und *W. Fioroni* gefunden haben¹⁶⁾ eines der in geringerer Menge auftretenden Nebenprodukte mit einer wesentlich höheren Verbrennungswärme aus der Reihe heraus.

Bei der Wiederaufnahme der älteren Arbeiten von *F. Schardinger*, *H. Pringsheim* und *P. Karrer* wurde ein weiteres Glucan der Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$ gefunden, das den Namen γ -Dextrin erhielt¹⁷⁾. Die vollständige Methylierung der Dextrine gelang mit Alkali-Metall in Ammoniak und nachfolgender Behandlung mit Jodmethyl. Die methylierten α - und β -Dextrine kristallisieren ausgezeichnet und ergeben bei der Hydrolyse fast 100% 2,3,6-Trimethylglucose. Ein ganz geringer Anteil von Dimethyl-glucose rührt

⁴⁾ Übersicht über die kinetischen Arbeiten an der Stärke: *K. Freudenberg*, *G. Blomqvist*, *L. Ewald* u. *K. Soff*, Ber. dtsh. Chem. Ges. 69, 1258 [1936].

⁵⁾ Ebenda S. 1263.

⁶⁾ *K. Freudenberg*, *W. Kuhn*, *W. Dürr*, *F. Bolz* u. *G. Steinbrunn*, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1510 [1930], vgl. Fußn.¹⁾.

⁷⁾ Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig 1930, S. 212.

⁸⁾ Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 236, 168 [1935].

⁹⁾ *Tollens-Elsner*: Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, Leipzig 1935, S. 568.

¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 819 [1936].

¹¹⁾ *K. Freudenberg* u. *H. Boppel*, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2505 [1938]; S. 2506, 6. Textzeile v. u. lies „Tetramethyl“ – statt „Trimethyl“.

¹²⁾ *K. Freudenberg*, ebenda 76 A, 78 [1943].

¹³⁾ *K. Freudenberg* u. *H. Boppel*, ebenda 73, 609 [1940].

¹⁴⁾ New Phytologist 36, 101, 189 [1937].

¹⁵⁾ *K. Freudenberg*, Fiat Review, Biochemie III, 144, Wiesbaden 1948.

¹⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 2854 [1922].

¹⁷⁾ *K. Freudenberg* u. *R. Jacobi*, Liebigs Ann. Chem. 518, 102 [1935].

von der schon erwähnten Zersetzung der Trimethyl-glucose unter Einwirkung von Chlorwasserstoff her. Mit Perjodat wird aus den 3 Dextrinen keine Ameisensäure gebildet¹⁸⁾. Diese Feststellungen nebst optischen Beobachtungen führten zu dem zwingenden Schluß, daß cyclische Oligo- oder Polysaccharide mit Maltose-Bindung vorliegen^{19, 20)}. Das Molekulargewicht war längere Zeit umstritten. Röntgenographische Messungen von *D. French* und *R. E. Rundle*²¹⁾ haben ergeben, daß das α -Dextrin aus 6 und das β -Dextrin aus 7 Glucoseanhydrid-Einheiten besteht²²⁾. An den Methyläthern des α - und β -Dextrins konnten diese Werte durch Molekulargewichtsbestimmungen in Cyclohexanol bestätigt werden^{18, 23)}. Dabei zeigte sich, daß das vermeintliche Molekulargewicht von der Konzentration außerordentlich abhängig ist. Das richtige Molekulargewicht wird durch Extrapolation auf die Konzentration Null gefunden. Da der Methyläther des γ -Dextrins nicht kristallisiert, wurde das in Acetonitril mit Hilfe von Distickstoff-pentoxid hergestellte Nitrat zur Molekulargewichtsbestimmung herangezogen. Es ergab sich, daß das γ -Dextrin die Formel $(C_6H_{10}O_5)_8$ besitzt¹³⁾. Demnach bilden die drei Dextrine eine Ringhomologe Reihe mit 6, 7 und 8 Einheiten. Die Konstitution des γ -Dextrins wurde röntgenographisch bestätigt²⁴⁾.

Einschlußverbindungen

Konstruiert man die Cyclohexa-, -hepta- und -octaamylose, wie man das α -, β - und γ -Dextrin nunmehr zweckmäßig benennt, mit Hilfe der Raumerfüllungsmodelle, so erkennt man, daß sie Hohlzylinder mit weitem Lumen bilden. Das Lumen beträgt 6, 8 und 10 Å im Durchmesser. Mit der Erkenntnis dieser Molekelgestalt konnte die hervorstechende Eigenschaft dieser Cycloamylosen erklärt werden, ihre Fähigkeit nämlich, mit indifferenten organischen Molekeln von verhältnismäßig niederem Molekulargewicht stabile Addukte zu bilden. Diese Molekeln schlupfen in den Hohlraum der zylindrischen Cycloamylosen hinein^{25, 13)} und bilden mit ihnen definierte Einschlußverbindungen. Da bei der *Macerans*-Gärung geringe Mengen höherer Alkohole wie *n*-Hexanol und *n*-Octanol entstehen, bilden diese Alkohole mit dem α - und β -Dextrin gleichfalls wohlkristallisierende Einschlußverbindungen, die sich sogar wegen der geringen Flüchtigkeit der alkoholischen Komponente beim Umkristallisieren aus Wasser wieder kristallinisch abscheiden, und damit den Eindruck chemischer Individuen erweckt haben. Das Dextrin, dessen hohe Verbrennungswärme *Karrer* festgestellt hatte, ist ein solches Addukt¹⁸⁾. α -Dextrin, das ein Lumen von nur 6 Å hat, vermag nur mit verhältnismäßig kleinen Molekeln Einschlußverbindungen zu bilden. Durch Brombenzol wird es z. B. nicht gefällt, wohl aber das β - und γ -Dextrin. Man kann auf diese Weise durch Auswahl von Fällungsmitteln verschiedener Raumerfüllung eine Trennung der Cycloamylosen herbeiführen^{13, 26)}.

Jod-Addukt des α -Dextrins und der geschraubten Stärke

Die Ausbeute an Cycloamylosen ist am besten, wenn man von der Amylose ausgeht und wenn man den von Bakterien filtrierten *Macerans*-Saft verwendet²⁷⁾. Die besten von *Hudson* gefundenen Ausbeuten betragen 60% der Stärke und 70% der Amylose²⁸⁾. Von besonderem Interesse ist das schwarzblaue in kupferglänzenden Kristallen sich abscheidende Jod-Addukt der Cyclohexaamylose (α -Dextrin). Die Cycloheptaamylose (β -Dextrin) gibt eine violettbraune Jod-Einschlußverbindung, und das γ -Dextrin eine hellgelbe. Die Analogie zwischen dem Jod-Addukt der Cyclohexaamylose (α -Dextrin) und der Jodstärke lag auf der Hand. Es mußte eine gemeinsame Erklärung für beide Erscheinungen gesucht werden. Diese fand sich in folgender Überlegung^{25, 13)}: Ein Jod-Atom paßt in die Molekel der ringförmigen Cyclohexaamylose so hinein, daß zwischen der ringförmigen Molekel und dem Jod-Atom der *van der Waals*sche Abstand gewahrt wird. Die tiefe Blaufärbung des Jods muß durch die Molekelkräfte und die Elektronenverteilung im Innern der Cyclohexaamylose hervorgerufen werden. Es lag nahe, von hier aus auf die Stärke zu schließen. Während in der Cyclohexaamylose eine ringförmige Molekel vorliegt, konnte in der Stärke eine spiralförmige Anordnung angenommen werden, die einen ähnlichen Hohlraum bildet wie die Cyclohexaamylose²⁹⁾. Auch die Bildung der *Schardinger*-Dextrine führte zu der Vorstellung von schraubenartigen Windungen der Stärkemolekel oder von Teilen derselben. Die Cycloamylosen können nur durch Umglucosidierung aus den längeren Ketten entstehen. Damit das Ferment an beiden Reaktionsstellen wirken kann, müssen die Ketten gewunden sein. Hier lebt jetzt, und zwar nunmehr zu Recht, die Vorstellung wieder auf von der schraubenförmigen Struktur der Stärke oder von Teilen der Stärke^{25, 13)}. Sie ist inzwischen von *R. E. Rundle*³⁰⁾ durch röntgenographische Messungen bestätigt worden.

Von hier ausgehend hat *F. Cramer* nicht nur das Wesen der Jod-Stärke-Reaktion erklärt, sondern auch der Chemie der Einschlußverbindungen eine unerwartete Ausweitung gegeben³¹⁾.

Einfluß der Konstellation (Konformation) auf die optische Drehung

Die Glucose-Einheiten des α -, β - und γ -Dextrins sowie der Amylose sind, wie erwähnt, sämtlich nach der Art der Maltose miteinander verbunden. Infolgedessen sollte erwartet werden, daß alle vier Saccharide dieselbe optische Drehung zeigen. Dies ist aber nicht der Fall^{20, 18)}. Die Drehung steigt in der genannten Reihenfolge. Dies ist damit zu erklären, daß die Glucoseeinheiten des α -Dextrins durch die Cyclisierung der Gesamtmolekel in die Wannenform gezwungen sind. Diese ist beim β -Dextrin ein wenig, beim γ -Dextrin noch mehr aufgelockert, während in der Amylose die Glucose-Einheiten, soweit sie nicht in Windungen liegen, eine beliebige Anordnung annehmen können. Die geschilderten Unterschiede in der Drehung sind also ein Effekt der Konstellation (Konformation), der erstmalig an diesen Beispielen beobachtet worden ist. Wenn

¹⁸⁾ K. Freudenberg u. F. Cramer, Chem. Ber. 83, 296 [1950].

¹⁹⁾ K. Freudenberg u. W. Rapp, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2041 [1936].

²⁰⁾ K. Freudenberg u. M. Meyer-Delius, ebenda 71, 1596 [1938].

²¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 64, 1651 [1942]; vgl. N. S. Gruenhut, M. d. Cushing u. G. V. Caesar, J. Amer. chem. Soc. 70, 427 [1948].

²²⁾ Es sei hier bemerkt, daß W. N. Haworth schon einmal (Sugars, E. Arnold, London 1929) eine ringförmige Struktur aus 6 Glucose-Einheiten, und zwar für die Stärke selbst, diskutiert hat. Diese Vorstellung geht auf eine noch ältere von A. R. Ling und D. R. Nanji, J. chem. Soc. [London] 1923, 2666, zurück. Diese Formel wurde später der Cyclohexaamylose (α -Dextrin) zugeteilt.

²³⁾ K. Freudenberg u. F. Cramer, Z. Naturforsch. 3b, 464 [1948].

²⁴⁾ W. Borchert, Z. Naturforsch. 3b, 464 [1948].

²⁵⁾ K. Freudenberg, E. Schaaf, G. Dumpert u. Th. Ploetz, Naturwissenschaften 27, 850 [1939].

²⁶⁾ K. Freudenberg, E. Plankenhorn u. H. Knauber, Liebigs Ann. Chem. 558, 1 [1947].

²⁷⁾ E. B. Tilden u. C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. 61, 2900 [1939].

²⁸⁾ W. S. McClenahan, E. B. Tilden u. C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. 64, 2139 [1942].

²⁹⁾ Abbildungen der Cycloamylosen und der gewundenen Stücke von Stärkekettens sind bei früheren Gelegenheiten gegeben worden und sollen hier nicht wiederholt werden. Vgl. Fußn.¹³⁾; ferner: K. Freudenberg, J. Polymer Sci. 16, 155 [1955]; diese Ztschr. 68, 84 [1956]; F. Cramer, ebenda 68, 118 [1956].

³⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 69, 1769 [1947].

³¹⁾ Übersichten: F. Cramer, diese Ztschr. 64, 437 [1952]; 68, 115 [1956]; F. Cramer: Einschlußverbindungen, Springer-Verlag, Heidelberg 1954.

man Cycloamylosen oder ihre Methyläther mit Mineralsäuren hydrolysiert²⁰), so steigt die Drehung zunächst an, um alsdann wieder abzusinken und schließlich bei der Gleichgewichtsdrehung der Glucose bzw. Trimethyl-glucose auszulaufen. Dies kommt daher, daß mit hydrolytischer Spaltung der ersten Bindung die Cycloamylosen in offenkettige Oligosaccharide übergehen, die eine andere Konstellation (Konformation) annehmen können und wie die Amylose eine höhere Drehung als die ringförmige Verbindung besitzen.

Äquatoriale Hydroxyle in der Cellulose. Wasserstoff-Bindungen in Cellulose und Stärke

Die Hydroxyle 2 und 3 stehen bei den Cycloamylosen und den gewundenen Teilen der Stärkekettchen in der Mittelstellung zwischen axialer und äquatorialer Anordnung. Bei

einer Schraubenwindung aus 6 Glucose-Einheiten verzahnt sich das Hydroxyl 6 der unteren Windung mit den Hydroxyl-2 und 3 der darüber stehenden Windung. Bei den ringförmigen Cycloamylosen tritt während der Kristallisation dasselbe ein²⁵). Die Hohlzylinder setzen sich infolgedessen aufeinander und bilden lange Röhren. Bei der Cellulose (Sesselform) liegen Hydroxyl 2 und 3 äquatorial (1940)^{13,12}) und Hydroxyl 6 kann sich gleichfalls äquatorial einordnen, was bei der intermolekularen Verzahnung von Kette zu Kette von großer Bedeutung ist. Im 6-Ring der Pyranosen liegt das Kohlenstoff-Atom 4 dem Atom 1 gegenüber. Polysaccharide mit 1,4-Verknüpfung haben daher eine regelmäßige Anordnung als andere. Es ist die Besonderheit der Glucose in β -1,4-Bindung Ketten von der Art der Cellulose und in α -1,4-Bindung solche von der Art der Stärke bilden zu können^{25, 13, 12}).

Eingegangen am 27. März 1957 [A 803]

Fortschritte auf dem Gebiet der Oligosaccharide

Von Dr. MARY GRACE BLAIR und Dr. W. PIGMAN

University of Alabama Medical and Dental Schools, Birmingham, Alabama, USA.

Es wird eine Übersicht über die Struktur der wichtigsten Di- und höheren Oligo-saccharide gegeben. Ferner werden die älteren und neueren Methoden der Synthesen dieser Stoffe behandelt*).

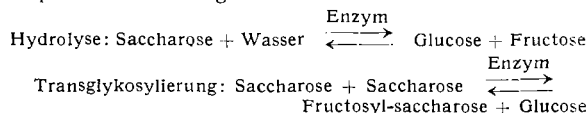
Bedeutung und Vorkommen

Der von Burckhardt Helferich¹) geprägte Begriff „Oligosaccharide“ beruht auf der Erkenntnis, daß sich die Eigenschaften, Synthesen und Reaktionen dieser Körperklasse weitgehend von denen der Polysaccharide und höheren Monosacchariden unterscheiden. Der entscheidende Schritt für die Synthese von Oligosacchariden besteht in der Kondensation von einigen wenigen (griechisch ὀλίγος) Monosacchariden, wodurch sie sich von den letzteren unterscheiden. Von den Polysacchariden unterscheiden sie sich wiederum durch das Fehlen langer Ketten und der charakteristischen starken intermolekularen Kräfte.

Die meisten bekannten Oligosaccharide sind in der Natur vorkommende Substanzen oder Produkte der partiellen sauren oder enzymatischen Hydrolyse der Polysaccharide²). Durch chemische Synthese und mehr noch durch die Entdeckung der Transglykosylierung ist ihre Zahl langsam im Zunehmen begriffen³).

Helferich machte die Feststellung: „Die Erforschung des Schlosses, d. h. des Substrates, das durch den Schlüssel (das Enzym) geöffnet wird, liefert wertvolle Erkenntnisse über die Struktur des Enzyms“⁴). Fischer, Helferich, Bergmann und ihre Mitarbeiter, die vor allem mit Enzymen arbeiteten, die nunmehr als Hydrolasen bekannt sind, haben durch ihre Studien über die Spezifität dieser Enzyme die Grundlagen für vieles geschaffen, was wir heute über die Enzymfunktion wissen, insbes., was die „Haftstelle“ angeht. Die hier gebrauchten Begriffe lassen sich anscheinend

auch ohne weiteres auf die Transglykosylierung übertragen. Von hydrolytischen Vorgängen unterscheiden sie sich insofern, als an Stelle von Wasser ein anderer Zucker als Acceptor-Molekel fungiert:



Hier liegt eine Analogie zu der bei den Peptiden bekannten Transferierung von Aminosäuren vor.

Saccharose findet sich ganz allgemein in den Säften höherer Pflanzen. Auch die Raffinose ist weit verbreitet. Viele andere Oligosaccharide — z. B. Gentianose und Vicianose — kommen hingegen nur in besonderen Arten vor. Die bekannte Maltose und Cellobiose waren lange lediglich als Hydrolysenprodukt der Stärke, bzw. der Cellulose bekannt. Cellobiose ist jedoch neuerdings als die Zuckerkomponente der Ustilaginsäure (ustilagic acid) erkannt worden. Letztere ist ein Antibiotikum von glykosidischer Struktur⁵). Lactose ist ein wichtiger Bestandteil der Milch der Säugetiere und ist das einzige Oligosaccharid, das in höheren Tieren in reichlicher Menge vorhanden ist. In Pflanzen ist sie selten zu finden²).

Diese Unterschiede in der Art der Verbreitung und die eigenartigen mannigfaltigen Kombinationsmöglichkeiten bei den Oligosacchariden machen interessante Spekulationen über ihre Funktion und ihren Zweck möglich. Es scheint, daß eine der Hauptaufgaben der weiter verbreiteten Oligosaccharide pflanzlicher Herkunft darin besteht, die für chemische Reaktionen notwendige freie Energie bereit zu halten. Bei den Tieren scheinen Verbindungen mit analoger Funktion im allgemeinen die Phosphorsäureester und das Glykogen zu sein. Ein ähnliches Verhalten der Peptid-Bindungen, z. B. derjenigen im Serumalbumin wird wahrscheinlich durch das schnelle „turn over“ einiger Peptide und das Auftreten von Trans-Peptidierungen angezeigt.

*) In diesem Aufsatz wird die Nomenklatur, wie sie im Jahre 1952 von der American Chemical Society und der Chemical Society (London) vereinbart wurde, benützt. Diese in unserem Lande nur teilweise benützte Nomenklatur ist in der Übersetzung mit geringfügigen Änderungen beibehalten worden.

¹) B. Helferich, E. Bohm u. S. Winkler, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 989 [1930].

²) Allgemeiner Literaturnachweis: W. Pigman, The Carbohydrates, herausgeg. v. W. Pigman, Academic Press, New York 1957.

³) Vgl. das von W. Z. Hassid u. C. E. Ballou verfaßte IX. Kapitel in dem unter 2) zitierten Werk, S. 478; J. Edelman, Advances in Enzymology 17, 189 [1956]; The Mechanism of Enzyme Action, herausgeg. v. W. D. McElroy u. B. Glass, John Hopkins Press, Baltimore 1954.

⁴) B. Helferich in „The Enzymes“, herausgeg. v. J. B. Sumner u. K. Myrbäck, Bd. 1, pt. 1, Academic Press, New York 1950, S. 109.

⁵) R. U. Lemieux, J. A. Thorn u. H. F. Bauer, Canad. J. Chem. 31, 1054 [1953].