

Ein neues bakterielles Umwandlungsprodukt der Saccharose

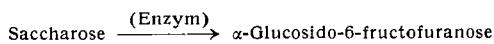
Von Prof. Dr. R. WEIDENHAGEN
und Dipl.-Zjb.-Ing. SILVIA LORENZ*)

Zentrallaboratorium der Süddeutschen Zucker AG., Neuoffstein, Pfalz

Bei der papierchromatographischen Untersuchung des Saccharose-Stoffwechsels von 45 aus dem Zuckerfabrikationsprozeß isolierten Bakterienstämme ergab ein wahrscheinlich den *Enterobacteriaceen* zuzuordnender Stamm kurz oberhalb der Saccharose einen Flecken, der sich unter Verschwinden des Rohrzuckerfleckes immer mehr verstärkte. Die präparative Isolierung ergab ein Disaccharid mit reduzierender Fructose-Komponente. Der Zucker kristallisiert aus feuchtem Methanol in Blättchen mit 1 Mol Konservierwasser. Seine Konstitution entspricht der bisher wohl unbekannten α -Glucosido-6-fructofuranose (6- α -Glucopyranosido-fructofuranose). Die Verknüpfung der glucosidischen Hydroxyl-Gruppe mit der 6-Hydroxyl-Gruppe der Fructose ergibt sich aus: 1. Das Disaccharid bildet ein Osazon, so daß die 1-Hydroxyl-Gruppe frei sein muß. Die Verknüpfung an 2 entfällt wegen der Reduktionswirkung gegenüber alkalischer Kupferhydroxyd-Lösung mit ca. 52 % der Glucose-Reduktion nach Bertrand. – 2. Das Osazon gibt bei Oxydation mit Na-perjodat nach Chargaff¹⁾ das Osazon des Mesoxal-dialdehyds, dessen Bildung nur bei freier 3- und 4-Hydroxyl-Gruppe möglich ist, α -Glucosido-3-fructose und α -Glucosido-4-fructose sind zudem von unserem Zucker verschieden. – 3. Die α -Glucosido-5-fructopyranose (Leucrose) ist ebenfalls bekannt²⁾ und somit bleibt für das neue Disaccharid (α ²⁰D (Wasser) = +97,2 °) nur die 6-Verknüpfung übrig.

Der Zucker ist gegenüber Saccharose nur wenig süß und recht beständig gegen Säuren, so daß die saure Hydrolyse schwer zu Ende geführt werden kann, ohne bereits die frei werdende Fructose anzugreifen. Dagegen ist der neue Zucker gemäß der Carbohydren-Theorie von Weidenhagen³⁾ glatt durch α -Glucosidase aus untergäriger Bierhefe mit etwas geringerer Reaktionsgeschwindigkeit als Maltose spaltbar.

α -Glucosido-6-fructose zeigt keine Mutarotation, weil sich kein Pyranose-Ring ausbilden kann. Wir formulieren daher das Disaccharid als Fructofuranose, wobei wir die Konfiguration am fructosidischen C-Atom zunächst offenlassen (α ?). Die Ausbeute an dem neuen Zucker beträgt mit lebenden Bakterien bei rechtzeitiger Unterbrechung des Vorganges ca. 60 %, mit einem wäßrigen Auszug aus toten Trockenbakterien 85–90 %. Die Bildung wäre folgendermaßen zu formulieren:



was einem Umlappen der 1-2-Bindung in die energieärmere 1-6-Bindung entspricht. Anscheinend handelt es sich um die Wirkung einer spezifischen Transformase (Isomerase).

Wir schlagen für das neue Disaccharid, das nach der in letzter Zeit sich einbürgern den Nomenklatur auch als Isomaltulose zu bezeichnen wäre, den Trivialnamen Palatinose vor.

Für Hilfe bei den Versuchen sind wir Frl. Elisabeth Preißler, Frl. Margot Wildt und Herrn Fritz Wurm zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 16. September 1957 [Z 516]

*) Teil der Arbeit, die Fr. S. Lorenz der Landbaufakultät der Techn. Universität Berlin als Dissertation vorliegen wird. R. W.

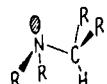
¹⁾ E. Chargaff u. B. Magasanik, J. Amer. chem. Soc. 69, 1459 [1947].
²⁾ F. H. Stodola, H. J. Koepsell u. E. S. Sharpe, ebenda 74, 3202 [1952]; 78, 2514 [1956]. – ³⁾ Erg. d. Enzymforschg. 7, 168 [1932].

Zur Konfigurationsbestimmung von Chinolizin-Derivaten

Von Doz. Dr. F. BOHLMANN

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der T. H. Braunschweig

Die IR-Spektren der Sparteine und ihrer Monolactame zeigen eine charakteristische Absorption¹⁾ bei 2800–2700 cm^{-1} nur dann, wenn ein trans-Chinolizin-Ring ohne Lactam-Gruppe vorhanden ist (vgl. Abb. 1). Die Untersuchung der IR-Spektren von etwa 50 tert. Stickstoffbasen mit Chinolizin-Ring ergab, daß offenbar eine zum Elektronenraum des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff in Nachbarstellung befindliche trans-ständige C–H-Bindung für diese Banden verantwortlich ist.



Den Lactamen fehlen diese Banden, da das Elektronenpaar durch Mesomerie beansprucht wird. Ebenso verschwindet die Absorption in den N-Oxyden. Der Elektronenraum am N-Atom und

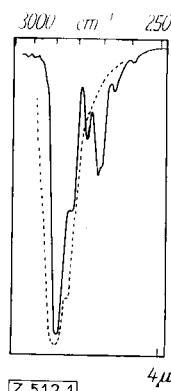


Bild 1

IR-Spektren von
Matrin — und
Matrin-N-oxyd - -

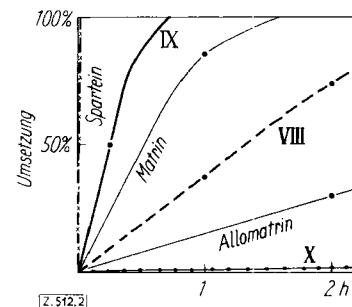
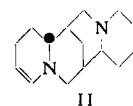
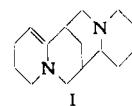


Bild 2

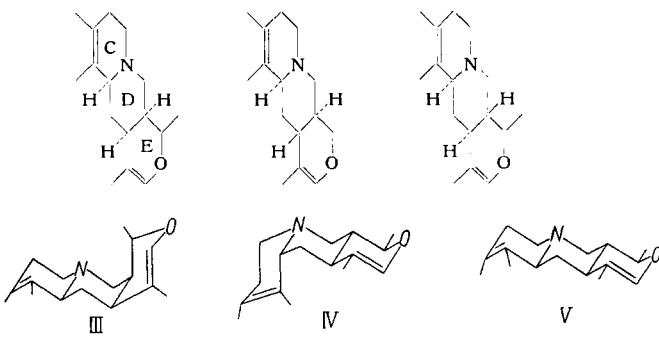
Umsatz mit $\text{Hg}(\text{OOCCH}_3)_2$ in 5 proz. Essigsäure bei 65°C

das s-Orbital der C–H-Bindung müssen in einer Ebene liegen. Diaza-adamantan (I) und Urotropin, bei denen keine C–H-Bindung diese Bedingung erfüllt, zeigen keine entspr. Absorption. Wie empfindlich die Banden auf Verzerrungen reagieren, zeigen die isomeren Dehydro-sparteine (II u. III): Nur III zeigt die Banden. Nach Modellbetrachtungen an *Stuart-Briegleb*-Kalotten muß

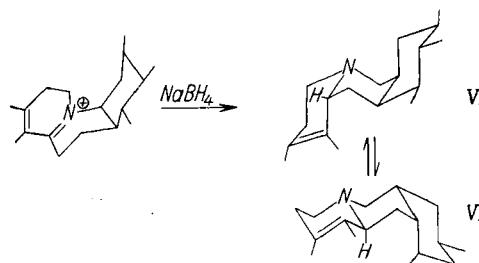


II stark verzerrt sein, während bei III annähernd normale Sessel-Konstellationen möglich sind. N-Methyl-Verbindungen, wie N-Methyl-cytisin oder N-Methyl-piperidin zeigen nur eine Bande bei 2780 cm^{-1} . Vgl. auch²⁾.

Während die Konfigurationsvorschläge für das Tetrahydroserpentin, das Tetraphyllin und das Raumitorin³⁾ mit dem IR-Spektrum vereinbar sind (III), müßten auch Tetrahydro-alstonin, Reserpin, Aricin und Isoreserpilin einen trans-Chinolizin-Ring enthalten. Nimmt man IV an, so läge eine cis-Ringverknüpfung vor³⁾, weshalb V und vielleicht für die noch nicht zugeordneten Alkaloide Reserpilin und Isoreserpilin³⁾ IV wahrscheinlich wäre, da hier die IR-Spektren auf einen cis-Chinolizin-Ring hindeuten.

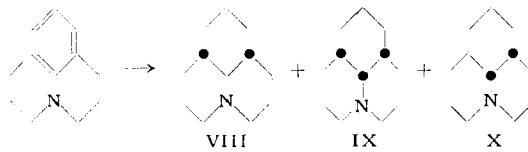


Auch beim Isomerenpaar Reserpin/Isoreserpin zeigt nur das Isoreserpin die fragliche Bandengruppe im IR, so daß für Reserpin evtl. doch die energetisch instabiler erscheinende Konstellation VI, die zunächst bei der Reduktion der Dehydro-Verbindung ent-



stehen muß, anzunehmen ist. Von G. Stork⁴⁾ wird dagegen für das entspr. Yohimban eine Konstellation vom Typ VII angenommen, da es durch ein doppeltes konstellatives Umlappen und gleichzeitiges Durchschwingen des N-Atoms aus VI entstehen könnte.

Wie die Absorption bei 2800–2700 cm^{-1} läßt sich die Geschwindigkeit der Quecksilberacetat-Ddehydrierung für Konfigurationsbestimmungen benutzen. Die trans-Chinolizine reagieren wesentlich schneller als die cis-Verbindungen⁵⁾. Weiter verläuft die Reaktion um so schneller, je gespannter das Ringsystem ist. Bei der Hydrierung von Julolidin erhält man drei Isomere (VIII–X). Die Base aus dem Pikrat vom Fp 186 °C⁷⁾ ist VIII (nicht X)⁶⁾, die aus dem Pikrat vom Fp 225 °C⁷⁾ ist X und die neu isolierte mit dem Pikrat vom Fp 182 °C ist X mit cis-Chinolizin-Ring.



Ebenso wie beim Isomerenpaar VIII und IX liegen die Verhältnisse beim Matrin und Allomatin²⁾. Interessant ist der aktivierende Einfluß eines zweiten basischen Stickstoffs auf die Geschwindigkeit. Spartein reagiert um Zehnerpotenzen schneller als z. B. IX oder auch Oxospartein, bei dem die Basizität des zweiten N-Atoms ausgeschaltet ist.

Ein eingegangen am 16. September 1957 [Z 512]

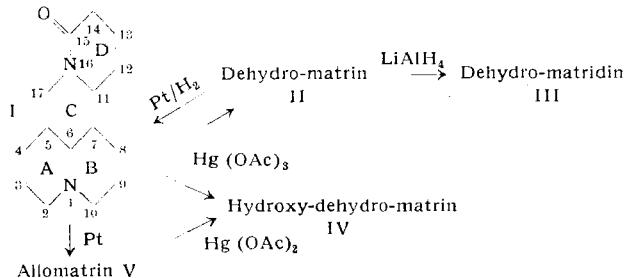
¹⁾ F. Bohlmann, W. Weise, H. Sander, H. Hanke u. E. Winterfeldt, Chem. Ber. 90, 653 [1957]. — ²⁾ F. Bohlmann, W. Weise u. D. Rahtz, diese Ztschr. 69, 642 [1957]. — ³⁾ N. Neuss u. H. Boaz, J. org. Chemistry 22, 1001 [1957]. — ⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 79, 495 [1957]. — ⁵⁾ N. Leonard, ebenda 77, 439 [1955]. — ⁶⁾ N. Leonard u. Mitarb., ebenda 74, 5114 [1952]. — ⁷⁾ Vgl. V. Prelog, Helv. chim. Acta 32, 621 [1949].

Die Konfiguration des Matrins

Von Dozent Dr. F. BOHLMANN, Dipl.-Chem. W. WEISE und Dipl.-Chem. D. RAHTZ

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der T. H. Braunschweig

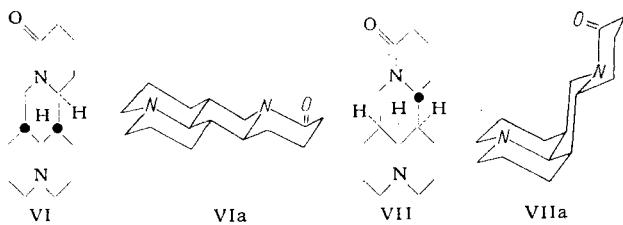
Die Struktur des Alkaloids Matrin, von Nagai und Tawara aus *Sophora flavescentia* isoliert¹⁾, ist durch H. Kondo und seine Schule²⁾, C. Schöpf und Mitarb.³⁾ sowie A. Orehov und Proskurnina⁴⁾ im Sinne von I sichergestellt. Es kommen jedoch acht Racemate in Betracht.



Die Möglichkeiten reduzieren sich auf vier, da Matrin die für trans-Chinolizin-Ringe typische Absorption im IR-Spektrum zwischen 2800 und 2700 cm^{-1} zeigt^{5, 6)}.

Bei der Dehydrierung erhält man ein Δ -5 (bzw. 6)-Dehydro-matin (II) und ein Hydroxy-dehydro-matin (IV). Letzteres entsteht auch bei der Dehydrierung des Allomatins, das sich durch Isomerisierung von Matrin erhalten läßt⁷⁾. Matrin und Allomatin können sich also nur durch die Stellung des Wasserstoffs an C₆ unterscheiden, der bei der Dehydrierung eliminiert wird. Reduktion von II mit Lithiumalanat liefert das Δ -5 (bzw. 6)-Dehydro-matridin (III), das die typische Absorption zwischen 2800 und 2700 cm^{-1} zeigt und somit die Ringe C und D trans-verknüpft enthalten muß. Demnach kommen für Matrin und Allomatin nur die Konfigurationen VI und VII in Betracht. Da das Allomatin offenbar das energetisch stabilere Isomere darstellt⁷⁾, dürfte ihm VI zukommen und dem Matrin VII. Dies bestätigt die katalytische Hydrierung von II: einziges Reaktionsprodukt ist Matrin. Da bei cis-Addition des katalytisch erregten Wasserstoffs von der weniger behinderten Seite der Molekül II nur VII entstehen kann, muß Matrin Konfiguration VII zugeordnet werden. Reduktion des Perchlorats von II mit Natriumborhydrid gibt ebenfalls offenbar aus sterischen Gründen nur das instabilere Isomere Matrin. Lithiumalanat reduziert das II-Perchlorat zum Matridin, während beim IV-Perchlorat bedingt durch die zusätzliche OH-Gruppe an C₆ oder C₇, die Annäherung des Lithiumalanats von beiden Seiten gleichermaßen erschwert wird und man daher zwei isomere

Hydroxy-matridine erhält. Die stabilsten Konstellationen der Matrine dürften VIa und VIIa wiedergeben⁸⁾.



Dafür sprechen auch die Geschwindigkeiten der Dehydrierung mit Quecksilberacetat. Matrin reagiert etwa sechs mal so schnell wie Allomatin. Wie an Modellsubstanzen gezeigt werden konnte⁶⁾, reagieren nämlich die Verbindungen mit der energetisch ungünstigeren Konstellation schneller als die mit der stabileren.

Ein eingegangen am 16. September 1957 [Z 513]

¹⁾ J. Pharm. Soc. Japan 9, 54 [1889]. — ²⁾ H. Kondo u. K. Tsuda, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 644 [1935]; E. Ochiai, S. Okuda u. H. Minato, J. Pharm. Soc. Japan 72, 781 [1952]; K. Tsuda, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 429 [1936]; K. Tsuda u. Mitarb., J. org. Chemistry 21, 1481 [1956]. — ³⁾ Naturwissenschaften 38, 186 [1951]. — ⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 429 [1935]. — ⁵⁾ F. Bohlmann, W. Weise, H. Sander, H. Hanke u. E. Winterfeldt, Chem. Ber. 90, 653 [1957]. — ⁶⁾ F. Bohlmann, diese Ztschr. 69, 641 [1957]. — ⁷⁾ E. Ochiai, S. Okuda u. H. Minato, J. Pharm. Soc. Japan 72, 781 [1952]. — ⁸⁾ K. Tsuda u. H. Mishima (Pharm. Bull. Japan 5, 285 [1957]) haben soeben auf Grund anderer Reaktionen und Überlegungen die gleichen Konstellationen wahrscheinlich gemacht.

6-Ureido-purine, eine neue Klasse von Purin-Derivaten

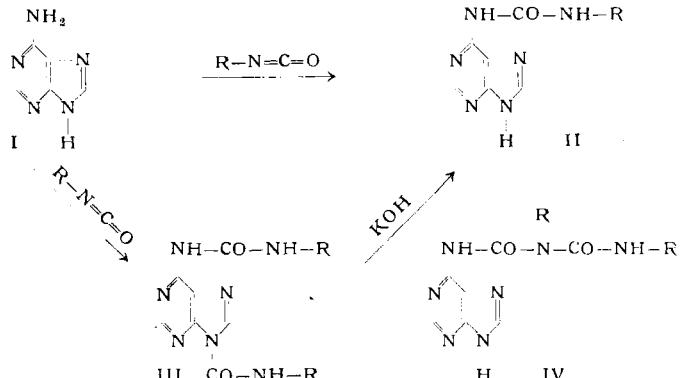
Von Dr. G. HUBER

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstoff-Fabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof

Aminopurine bilden leicht mit organischen Isocyanaten Ureido-purine¹⁾. Die Darstellung von Ureidopyrimidinen aus Aminopyrimidinen und Cyansäure (Kaliumcyanat/Salzsäure) ist beschrieben worden²⁾.

Nach unseren Untersuchungen reagiert Adenin (I) relativ leicht mit organischen Isocyanaten unter Bildung von substituierten 6-Ureidopurinen (II). Mit Phenylisocyanat wird 6-Phenyl-ureidopurin (N-Puryl-(6)-N'-phenyl-harnstoff) (II, R = C₆H₅; R_f = 0,67, Butanol wassergesätt.) erhalten.

Bei Verwendung von aliphatischen Isocyanaten reagieren 2 Moll. Isocyanat. Aus Adenin entsteht mit Cyclohexyl-isocyanat glatt eine Verbindung, der laut Analyse sehr wahrscheinlich die Konstitution III zuzuschreiben ist (III, R = C₆H₁₁; R_f = 0,87, Butanol wassergesätt.). III gibt mit alkoholischer KOH leicht 6-Cyclohexyl-ureidopurin (II, R = C₆H₁₁; R_f = 0,79, Butanol wassergesätt.). Isocyanatessigester reagiert mit Adenin analog unter Bildung von III (R = CH₂-COOC₂H₅; R_f = 0,52, Butanol wassergesätt.) und liefert nach alkalischer Spaltung unter gleichzeitiger Verseifung der Estergruppe 6-Carboxymethyl-ureidopurin (II, R = CH₂-COOH; R_f = 0,33, 60% Propanol) als Kaliumsalz, aus dem mit Salzsäure leicht die freie Carbonsäure gewonnen werden kann.



Ob an Stelle der für das isolierte Zwischenprodukt vorgeschlagenen Konstitution III eine ebenfalls mögliche isomere Biuret-Struktur IV in Frage kommt, ist noch nicht endgültig geklärt.

Aminopurin-nucleoside reagieren mit organischen Isocyanaten ähnlich. Hier tritt gleichzeitige Reaktion mit den freien Hydroxyl-