

Ein neues bakterielles Umwandlungsprodukt der Saccharose

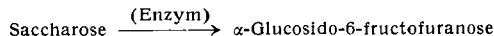
Von Prof. Dr. R. WEIDENHAGEN
und Dipl.-Zfb.-Ing. SILVIA LORENZ*)

Zentrallaboratorium der Süddeutschen Zucker AG., Neuoffstein, Pfalz

Bei der papierchromatographischen Untersuchung des Saccharose-Stoffwechsels von 45 aus dem Zuckerfabrikationsprozeß isolierten Bakterienstämmen 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 Kristallwasser. 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 gegenüberalkalischer Kupferhydroxyd-Lösung mit ca. 52 % der Glucose-Reduktion nach *Bertrand*. — 2. Das Osazon gibt bei Oxydation mit Na-perjodat nach *Chargaff*¹⁾ 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 _D³⁾ (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 Carbohydrasen-Theorie von *Weidenhagen*³⁾ 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 einbürgernden 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 Frl. S. Lorenz der Landbaufakultät der Techn. Univers. Berlin als Dissertation vorlegen wird. R. W.

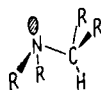
1) E. Chargaff u. B. Magasanik, J. Amer. chem. Soc. 69, 1459 [1947]. — 2) F. H. Stodola, H. J. Koepsell u. E. S. Sharpe, ebenda 74, 3202 [1952]; 78, 2514 [1956]. — 3) Erg. d. Enzymforsch. 1, 168 [1932].

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

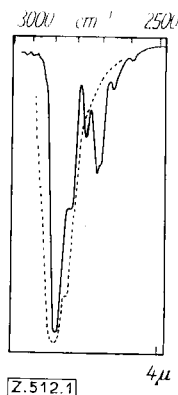


Bild 1
IR-Spektren von
Matrin — und
Matrin-N-oxyd ---

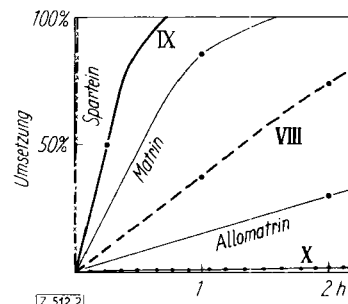
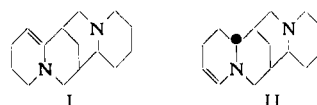


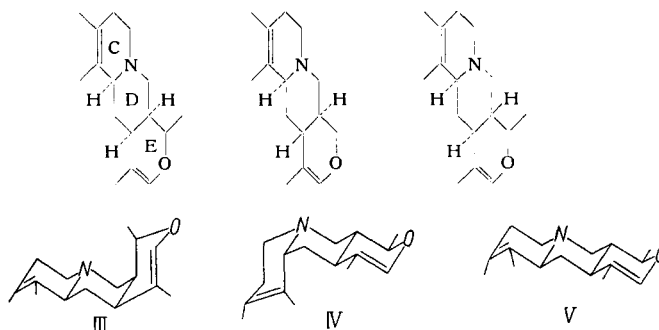
Bild 2
Umsatz mit Hg(OOCCH₃)₂ in 5proz.
Essigsäure bei 65°C

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

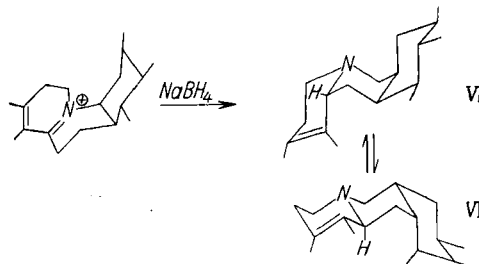


II stark verzerrt sein, während bei III annähernd normale Sessel-Konstellationen möglich sind. N-Methyl-Verbindungen, wie N-Methyl-cytisin oder N-Methyl-piperidin zeigen nur eine Bande bei 2780 cm⁻¹. Vgl. auch²⁾.

Während die Konfigurationsvorschläge für das Tetrahydroserpentin, das Tetraphyllin und das Raumitorin³⁾ mit dem IR-Spektrum vereinbar sind (III), müßten auch Tetrahydro-alstonin, Reserpinin, Aricin und Isoreserpinin 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 Reserpinin und Isoreserpinin³⁾ 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.