

Das diesjährige 15. Mosbacher Kolloquium der Gesellschaft für Physiologische Chemie (22. bis 25. April) war der Immunchemie gewidmet. *O. Westphal* (Freiburg), Leiter der Tagung, und *M. Heidelberger* (New Brunswick/USA) wiesen einleitend darauf hin, daß sich die Immunchemie nicht nur mit den chemischen und biochemischen Mechanismen der Immunitätsvorgänge befaßt. Die hohe Spezifität der Antikörper in Bezug auf das auslösende Antigen macht diese in vielen Fällen zu idealen und bislang unübertroffenen Reagentien auf komplexe Strukturen in Naturstoffen. Insofern ist die Immunchemie auch ein wichtiger Zweig der analytischen Naturstoffchemie. Von steigender Bedeutung, besonders zur Charakterisierung komplexer Proteinmischungen, sind die vielen Varianten der serologischen Präzipitation in Gelen, worüber *Ö. Ouchterlony* (Göteborg), *P. Grabar* (Paris) und *G. Schwick* (Marburg) berichteten.

*W. T. J. Morgan* (London) berichtete über die Struktur menschlicher Blutgruppensubstanzen des A-, B-, O(H)- und Le<sup>a</sup>-Systems. Die blutgruppenspezifischen Substanzen auf Erythrocytenoberflächen sind Glykolipide über deren chemische Struktur noch wenig bekannt ist. Sie kommen bei vielen Menschen auch in Sekreten und Körperflüssigkeiten vor. Es sind Mucopolysaccharide, die neben ca. 80 % Kohlenhydrat etwa 20 % Protein enthalten. Der Kohlenhydratanteil besteht aus L-Fucose, D-Galaktose, N-Acetyl-D-glucosamin und N-Acetyl-D-galaktosamin. Außerdem kommt in sehr unterschiedlicher Menge N-Acetylneuraminsäure vor. Die für die vier Spezifitäten (A-, B, O(H), Le<sup>a</sup>) verantwortlichen chemischen Strukturen wurden aufgeklärt 1. mit Hilfe immunchemischer Methoden, 2. durch schrittweisen enzymatischen Abbau und 3. aus der Struktur der Oligosaccharide, die bei der Hydrolyse mit Säure (Mineralsäure und Polystyrolsulfonsäure) und Basen (u. a. Triäthanolamin) entstehen. Die Ergebnisse führten zu folgendem Vorschlag für die Sequenz der jeweils ersten fünf Zuckerbausteine [1]:

#### A-Substanz

1.  $\alpha$ -GalNAc-(1-3)- $\beta$ -Gal-(1-3)- $\beta$ -GNAc-(1-3)- $\beta$ -Gal-(1-3)-GalNAc
2.  $\alpha$ -GalNAc-(1-3)- $\beta$ -Gal-(1-4)- $\beta$ -GNAc-(1-3)- $\beta$ -Gal-(1-3)-GalNAc

#### B-Substanz

1.  $\alpha$ -Gal-(1-3)- $\beta$ -Gal-(1-3)- $\beta$ -GNAc-(1-3)- $\beta$ -Gal-(1-3)-GalNAc
2.  $\alpha$ -Gal-(1-3)- $\beta$ -Gal-(1-4)- $\beta$ -GNAc-(1-3)- $\beta$ -Gal-(1-3)-GalNAc

#### O(H)- und Le<sup>a</sup>-Substanzen

1.  $\beta$ -Gal-(1-3)- $\beta$ -GNAc-(1-3)- $\beta$ -Gal-(1-3)-GalNAc
2.  $\beta$ -Gal-(1-4)- $\beta$ -GNAc-(1-3)- $\beta$ -Gal-(1-3)-GalNAc

Jede Substanz enthält also mindestens zwei verschiedene serologisch aktive Kohlenhydratketten. Diese sind wahrscheinlich an einem gemeinsamen Peptidgerüst verankert, das serologisch selbst keine Rolle spielt. L-Fucose und Neuraminsäure sind vermutlich als säurelabile, nichtreduzierende Gruppen an die Zuckerkette gebunden.

Durch alkalische Hydrolyse der gruppenspezifischen Substanzen wurden einige fucose-haltige Oligosaccharide erhalten. In diesen ist Fucose 1-2-glykosidisch an Galaktose und auch (sehr wahrscheinlich) 1-4-glykosidisch an N-Acetylglucosamin gebunden. Diese Ergebnisse geben einen Hinweis auf die Bindungsstellen der Fucose in der Gesamtstruktur der spezifischen Mucopolysaccharide. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß relativ kleine Bereiche im Polysaccharidanteil der Mucopolysaccharide für die charakteristischen serologischen Eigenschaften der blutgruppenspezifischen Substanzen verantwortlich sind.

*G. F. Springer* (Evanston/USA) behandelte die „Beziehung blutgruppenaktiver Substanzen zu Bakterien, höheren Pflanzen und Viren“. Blutgruppenaktive Substanzen stellen ein in der Natur weitverbreitetes Strukturprinzip dar, das in Zellen der primitivsten wie höchsten Lebensformen angetroffen wird.

[1] Gal = Galaktose, GalNAc = Galaktosamin, G = Glucose, GN = Glucosamin, Ac = Acetyl.

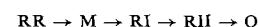
Zahlreiche Bakterien (z. B. *E. coli* O 86) haben hohe Blutgruppen-B-Spezifität. Aus dem serologisch aktiven Polysaccharid von *E. coli* O 86 wurden Oligosaccharide hoher B-Spezifität isoliert. Eines davon ist ein Heptasaccharid bestehend aus 4 Galaktose-Molekülen, 1 Fucose-, 1 Glucose und 1 Hexosamin-Molekül. Am reduzierenden Ende steht Galaktose. B-spezifische Haptene aus *E. coli* O 86 sind den menschlichen glucose-freien Blutgruppensubstanzen sehr ähnlich.

In zwei höheren Pflanzen (Taxus und Sassafras) wurden Polysaccharide mit hoher Blutgruppen-O(H)-Aktivität gefunden. Beide enthalten keine Fucose, während L-Fucose ( $\alpha$ -gebunden) in der menschlichen O(H)-Substanz vorhanden und serologisch wesentlich ist. Hingegen enthält das Taxus-Polysaccharid 2-O-Methylfucose und das Sassafraspolyssaccharid 3-O-Methylfucose. Auf Grund immunchemischer Untersuchungen an synthetischen Fucoseäther-methylglykosiden wird geschlossen, daß die O(H)-komplementäre Struktur des Antikörpers (Aalserum) kleiner als ein Monosaccharid ist, das eine C- oder O-Methylgruppe in äquatorialer Stellung und in Nachbarstellung einen Äthersauerstoff erfordert. Enantiomorphe Isomere können quantitativ völlig gleiche Aktivitäten besitzen.

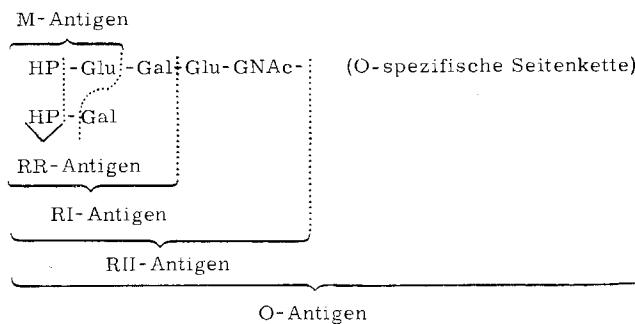
Einige Viren (z. B. Influenzavirus oder Virus der Hühnerpest) haben hohe Blutgruppen-A-Spezifität. Diese läßt sich nicht vom Virus trennen und nimmt mit dessen Reinigung zu.

Über die somatischen Antigene von *Salmonella* S- und R-Formen sprach *O. Lüderitz* (Freiburg). *Salmonella*-O-Antigene werden mit Hilfe des Phenol-Wasser-Verfahrens als hochmolekulare, verzweigte Lipopolysaccharide erhalten, an deren Aufbau verschiedene Monosaccharide in wechselnder Zahl und Bindung beteiligt sind. Einige O-Antigene enthalten bis zu 8 verschiedene Zuckerbausteine, und alle bislang untersuchten *Salmonella* O-Antigene enthalten mindestens folgende 5 Monosaccharide (basale Zucker): Heptose, Galaktose, Glucose, 2-Keto-3-desoxyoctonsäure (KDO) und Glucosamin. Aus Strukturanalysen ergab sich, daß den Spezifitäten der O-Faktoren eines O-Antigens oligosaccharidische Strukturen entsprechen. *Salmonella*-Keime verlieren beim Übergang von der morphologisch glatten (smooth) S-Form in die morphologisch rauhe (rough) R-Form die O-Spezifität. Die R-Mutante synthetisiert nur noch ein relativ unspezifisches R-Antigen, das ebenfalls ein Lipopolysaccharid ist. R-Antigene enthalten nur die basalen Zucker; sie sind Verlustmutanten der Wildform. In einigen Fällen konnten bei schonendem chemischen Abbau von O-Antigenen Strukturen mit R-Spezifität freigelegt werden. Daraus wird geschlossen, daß R-Antigene die Basalstruktur der O-Antigene sind. R-Antigene sind demnach als Zwischenstufen der O-Antigensynthese aufzufassen, die in der R-Zelle akkumulieren, weil eines (oder mehrere) der zur Synthese der kompletten S-Form nötigen Enzyme ausgefallen ist. Mit serologischen Methoden wurden R-Antigene in zwei R-Serogruppen (RI und RII) unterschieden. RI-Mutanten enthalten im Gegensatz zu RII-Mutanten neben dem typischen R-Lipopolysaccharid eine polysaccharidische Fraktion, welche die spezifischen Zucker der S-Form enthält. In RI-Mutanten werden also die S-spezifischen Zucker synthetisiert aber nicht in das Lipopolysaccharid eingebaut. Demgegenüber ergab die Analyse von Vertretern des Serotyps RII, daß hier die Synthese eines der S-spezifischen Zucker blockiert ist. Zwei weitere R-Mutanten bei Salmonellen sind die M-Mutante und die RR-Mutante. Erstere kann keine Galaktose synthetisieren; ihr Lipopolysaccharid besteht aus Glucosamin, KDO, Heptose und Glucose. Letztere vermag, auf Fructose gezüchtet, keine Glucose zu bilden; ihr RR-Antigen besteht im wesentlichen aus Polyheptosephosphat.

Es wurde folgender Weg für die Biosynthese der O-Antigene vorgeschlagen:



Aus den Ergebnissen der chemischen Analyse könnte, mit allen Vorbehalten, folgendes Schema abgeleitet werden:



„Das Kapselantigen mucoider Stämme von *Escherichia coli*“ war das Thema des Vortrags von *W. F. Goebel* (New York). Unter bestimmten Züchtungsbedingungen wachsen viele Enterobacteriaceen mucoid, d. h. sie umgeben sich mit einem Schleimwall, der aus dem M-Antigen besteht. Es wurden aus zwei *E. coli*-Stämmen (*E. coli* K 235 und *E. coli* K 12, der mit T6-Phagen infiziert worden war) saure Polysaccharide isoliert, die sich als identisch erwiesen. Die Substanz wurde Colansäure (colanic acid) genannt. Das aus *E. coli* K 235 isolierte saure Polysaccharid erwies sich als antigen in Kaninchen. Colansäure besteht aus Glucuronsäure (17,9 %), Galaktose (33 %), Glucose (16,3 %) und Fucose (32,7 %). Sie ist vermutlich identisch mit dem M-Antigen.

*K. Jann* (Freiburg) berichtete über „Immunchemische Untersuchungen an K-Antigenen von *Escherichia coli*“. Colibakterien besitzen als Oberflächenantigene außer dem somatischen O-Antigen in vielen Fällen K-Antigene. Diese kommen vor allem bei pathogenen Colibakterien vor und bilden eine Art natürlichen Schutzwalls gegen Abwehrmechanismen des höheren Organismus (z. B. gegen Phagocytose). Chemische Untersuchungen an einer großen Anzahl von *E. coli*-Typen mit verschiedenen K-Antigenen zeigte, daß diese Bakterien in vielen Fällen neben den Lipopolysacchariden (O-Antigene) hexuronsäure-haltige saure Polysaccharide enthalten. Diese wurden nach Extraktion der Bakterien mit Phenol/Wasser durch Fraktionierung mit Cetyltrimethyl-ammoniumbromid in gereinigter Form isoliert und analysiert. In 4 Fällen konnte mit Hilfe immunchemischer Methoden eindeutig nachgewiesen werden, daß es sich um die K-Antigene der betreffenden Bakterien handelt. Diese sauren Polysaccharide haben folgende Zusammensetzung:

- aus *E. coli* O 8:K 42(A): – :  
Galakturonsäure: Galaktose: Fucose = 1:1:1
- aus *E. coli* O 9:K 30(A):H 12:  
Glucuronsäure: Galaktose: Mannose = 1:1:1
- aus *E. coli* O 59:K(B):H 19:  
Galakturonsäure: Glucosamin: Mannose = 1:1:3
- aus *E. coli* O 141:K 85(B):H 4:  
Glucuronsäure: Glucosamin: Mannose: Rhamnose = 1:1:2:1

Zur Aufklärung der serologisch determinanten Gruppen wurden aus Partialhydrolysaten der sauren Polysaccharide Oligosaccharide isoliert und auf ihre Hemmwirkung im homologen serologischen System geprüft. Es zeigte sich, daß die serologische Spezifität der K-Antigene hauptsächlich durch hexuronsäure-haltige Strukturen bedingt wird. Aus dem sauren Polysaccharid von *E. coli* O 8:K 42(A): – wurde ein Trisaccharid isoliert. Auf Grund chemischer Untersuchungen wurde für dieses folgende Struktur vorgeschlagen: Galaktose-(1-3)-Galakturonsäure-(1-2)-Fucose. Analytische und serologische Befunde lassen darauf schließen, daß dieses Trisaccharid die sich wiederholende Struktureinheit des sauren Polysaccharids ist.

*F. A. Anderer* (Tübingen) berichtete über die „Chemische Basis der Antigenität bei globulären Proteinen“. Das Protein des Tabakmosaikvirus (TMV) ist ein globuläres Protein, von

dem nicht nur die Primärstruktur der Untereinheiten, sondern auch das räumliche Strukturprinzip im Virus bekannt sind. Alle Polypeptidketten sind im Virus strukturidentisch angeordnet, wodurch das Virus eine sich periodisch wiederholende Oberflächenstruktur erhält. Zur Bestimmung der serologisch determinanten Aminosäuresequenzbereiche wurden 20 Peptide untersucht, die in ihrer Gesamtheit alle Sequenzbereiche des Virus enthalten. Nur 4 Sequenzbereiche (15–20 % der Polypeptidkette) erwiesen sich als serologisch aktiv. Aus den Ergebnissen der serologischen Untersuchungen wird geschlossen, daß die spezifischen TMV-Antikörper gegen definierte Bereiche des Virus gerichtet sind, die durch verschiedene Aminosäuresequenzen gebildet werden. Da sich die Oberflächenstruktur des TMV aus der Tertiärstruktur des Proteins ergibt, sollte auch die Antigenspezifität von der Tertiärstruktur abhängen. Erste Versuche zeigten, daß das C-terminale Hexapeptid aus dem Virusprotein im Kaninchen Antikörper bildet, die mit TMV reagieren und dessen Infektiosität neutralisieren.

Über „Immunologische Studien an Lactat-Dehydrogenasen“ sprach *K. Rajewsky* (Frankfurt). Bei der Verwendung von Enzymproteinen als Antigenen werden zwei charakteristische Eigenschaften dieser Proteine ausgenutzt: 1. ihre enzymatische Aktivität, 2. ihre Fähigkeit an immunologischen Reaktionen teilzunehmen. In den meisten Fällen werden Enzyme durch ihre Antikörper (Antienzyme) gehemmt. Die serologische Reaktion kann durch Messen der Enzymaktivität im Immunpräzipitat und im Überstand verfolgt werden. Solche Untersuchungen werden bei der Lactat-Dehydrogenase (LDH) dadurch erleichtert, daß für dieses Enzym sowohl ein einfacher Aktivitätstest als auch eine empfindliche spezifische Färbung existieren. Im Bereich des Maximums der Präzipitationskurve (LDH-Anti-LDH) beginnt im Überstand enzymatische Aktivität nachweisbar zu werden. Die Immunpräzipitate zeigen auch bei Antikörperüberschub deutliche, wenn auch reduzierte Aktivität. Es wurden mit Hilfe von Gel-diffusion und Immunelektrophorese die 5 LDH-Isoenzyme höherer Lebewesen untersucht. In zwei Fällen (Herztyp und Muskeltyp) ließ sich zwischen den LDH-Isoenzymen von Rind, Schwein und Mensch serologische Verwandtschaft nachweisen.

„Synthetische Polypeptide als Modellantigene“ war das Thema von *E. Rüde* (Freiburg) der zunächst einen Überblick über die Arbeiten von *M. Sela* (Rehovoth/Israel) gab. Im Mittelpunkt stand die Frage nach dem Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und Antigenität, d. h. der Fähigkeit einer makromolekularen Substanz, im höheren Organismus die Bildung von Antikörpern auszulösen. Derartige Untersuchungen wurden durchgeführt an synthetischen Polypeptiden oder Poly- $\alpha$ -aminoxyäuren, die durch Polymerisation oder Mischpolymerisation verschiedener N-Carboxyaminoxyäureanhydride mit basischen Startern hergestellt wurden. Nach dieser Methode wurden sowohl lineare als auch verzweigte Poly- $\alpha$ -aminoxyäuren synthetisiert, die zum Teil antigen sind. Es hat sich gezeigt, daß 1. die Anwesenheit und 2. die sterische Zugänglichkeit bestimmter Aminoxyäuren (wie Tyrosin, Cyclohexylalanin oder Phenylalanin) oder Aminoxyäurekombinationen (wie Lysin und Glutaminsäure) im Makromolekül Voraussetzung für dessen Antigenität sind. Die Form des Makromoleküls scheint für die Antigenität kaum eine Rolle zu spielen. Auch das Molekulargewicht kann in weiten Grenzen variieren; bei entsprechender Zusammensetzung können schon Polypeptide vom Molekulargewicht 4000 antigen sein.

Der Vortragende berichtete anschließend über Arbeiten, die den Einfluß von Zuckern auf die Antigenität synthetischer Polypeptide klären sollten. Es gelang, Serin-glucosid zu synthetisieren und über das entsprechende N-Carboxyanhydrid in synthetische Polypeptide einzubauen. Serin-glucosid allein genügt nicht, um ein nicht-antigenes Polymeres in ein Antigen zu verwandeln. In ein bereits antigenes Polypeptid eingeführt, verleiht Serin-glucosid diesem jedoch eine neue Spezifität, wirkt also als determinante Gruppe. In diesem Zusammenhang wurden auch Serin-N-acylglucosaminide syn-

thetisiert und in Polypeptide eingebaut. Seringlykoside sind darüber hinaus von Interesse als Modellsubstanzen für einen möglichen Bindungstyp zwischen Kohlehydrat und Protein in natürlichen Glykoproteinen.

*M. Eigen* (Göttingen) behandelte die physikalische Chemie der Antigen/Antikörper-Bindung.

Nach einer Übersicht über die Chemie der Antikörper (Strukturanalyse der  $\gamma$ -Globuline) stellte *F. Haurowitz* (Bloomington/USA) die derzeit diskutierten Theorien der Antikörperbildung einander gegenüber. *D. Rowley* (Adelaide/Australien) beschrieb die Bedeutung sog. natürlicher Antikörper (Opsonine) für das Schicksal von Infekterregern in vivo (Phagocytose, intrazelluläre Abtötung).

*H. Fischer* (Freiburg) zeigte, daß Komplement sehr viel allgemeiner an Immuncytolysen (Zellauflösung) beteiligt ist als man bislang annahm. Nach einer Diskussion möglicher Mechanismen der Komplementwirkung berichtete *H. J. Miller-Eberhard* (La Jolla/USA) über die Isolierung von Komplement-Faktoren und eröffnete neue Aspekte für die biochemische Analyse des Komplements und seiner Reaktionen. Es gelang 5 von 10 bisher bekannten Faktoren des Humankomplements in hochgereinigter Form zu gewinnen. Drei Faktoren wurden als  $\beta$ -Globuline charakterisiert und sind als  $\beta_{1c}$ ,  $\beta_{1E}$  und  $\beta_{1F}$  mit der 3., 4. bzw. 5. Komplement-Komponente identisch. Die anderen isolierten Proteine konnten als 11 S-Komponente und C-1-Esterase aufgeklärt und der ersten Komplement-Komponente zugeordnet werden.

Die cytolytische Reaktion des Komplements beginnt mit der Adsorption der 1. Komplement-Komponente (C'1), die durch

enzymatische Aktivität eine Anlagerung der 4. Komplement-Komponente ( $\beta_{1E}$ ) bedingt. Im Verlauf der Reaktion kommt es dann zur Koppelung der 2. Komplement-Komponente, was nur mit Hilfe der 1. Komponente möglich ist. Eine sensibilisierte Zelle kann nach Fixierung der 2. Komplement-Komponente an die Zellmembran zahlreiche Moleküle der 3. Komplement-Komponente ( $\beta_{1c}$ ) „umsetzen“. Dem  $\beta_{1c}$  folgt in der Komplement-Reaktionskette das  $\beta_{1F}$  Globulin und die 6. Komponente. Danach befindet sich die Zellmembran in einem irreversiblen Zustand der Anfälligkeit gegen den Angriff der 7. und 8. Komponente, der einen irreparablen Permeabilitätsdefekt herbeiführt.

*P. Klein* (Mainz) behandelte die Charakterisierung und den Reaktionsmechanismus der Faktoren der dritten Komplement-Komponente. Die dritte Komponente, identisch mit  $\beta_{1c}$ , wird bestimmt durch die Eigenschaft, den Komplex sensibilisierter Erythrocyt-C'1,2,4 (EAC'1,2,4) zu lysieren. Es wird gezeigt, daß an EAC'1,4,2-Zellen die Faktoren C'3a und C'3b angelagert werden können. Das entstehende Zwischenprodukt EAC'1,4,2,3a,3b kann durch cobra toxin-behandeltes Komplement oder Pseudoglobulin (beide frei von C'3a und C'3b) zur Lyse gebracht werden. Mit Hilfe chromatographischer und elektrophoretischer Verfahren ließ sich das lytische Prinzip in 3 Unterkomplexe (C'3 $\beta$ , C'3c, C'3d) auftrennen, die von C'3a und C'3b verschieden sind. Die Unterkomplexe wirken auf die EAC'1,4,2,3a,3b-Zelle in einer charakteristischen Reihenfolge.

In zwei Sondersitzungen berichteten *M. Hasek* (Prag) über Immuntoleranz und *G. F. Springer* (Evanston/USA) über Aspekte keimfreien Lebens. [VB 822]

## Pflanzeninhaltsstoffe

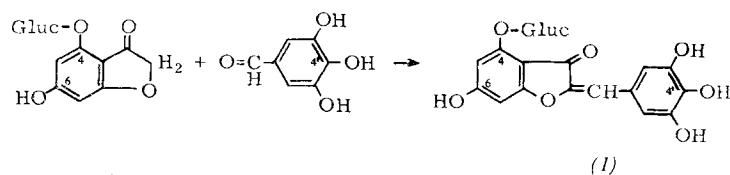
Die 12. Vortragstagung der Deutschen Gesellschaft für Arzneipflanzenforschung fand vom 19.–23. Mai 1964 in Berlin statt. Sie gliederte sich in ein Symposium über Fortschritte auf dem Gebiete psychotrop wirksamer Drogen und in Einzelreferate zur Analytik sekundärer Pflanzenstoffe.

*U. Beiss*, Göttingen, berichtete über ein Verfahren zur Trennung von Lipiden. Das Material wird über Sephadex mit CHCl<sub>3</sub>/Methanol/Wasser vorgereinigt: Die Lipide passieren die Säule, Begleitstoffe werden adsorbiert. Danach wird zweidimensional auf kieselgel-imprägniertem Papier entwickelt, mit den Fließmitteln 1. Tetrahydrofuran/Diisobutylketon/Wasser (45:9:4) und 2. Diisobutylketon/Methylisobutylketon/Methyläthylketon/CHCl<sub>3</sub>/Ameisensäure/Eisessig/Wasser (10:8:8:100:10:10:1). Damit läßt sich ein Gemisch von Pflanzenlipiden in über 20 Komponenten trennen.

*K. Egger*, Heidelberg, zeigte die Möglichkeiten verteilungschromatographischer Flavontrennungen an Polyamid mit lipophilen Fließmitteln wie etwa CHCl<sub>3</sub>/Methanol/Methyläthylketon (5:2:1) auf. Perlon in gequollenem Zustand wirkt als polare stationäre Phase. Substanzgruppen, die mit verdünntem Alkohol auf Perlon fast gleiche R<sub>f</sub>-Werte ergeben, wie die 3-Rhamnoside von Myricetin, Quercetin und Kaempferol, werden scharf getrennt. Das führt zur zweidimensionalen Technik auf Perlon: in erster Richtung wird mit Alkohol/Wasser vorwiegend nach dem Glykosidierungsmuster, in zweiter mit CHCl<sub>3</sub>/Methanol/Methyläthylketon nach dem Aglykon getrennt. Auch die freien Aglykone lassen sich so charakterisieren.

*L. Pallos*, Budapest (Ungarn), klärte die Konstitution natürlicher Auronglykoside durch Synthese. Er wendete die Geißmannsche Synthese über Cumaranon und Benzaldehyd an, die zum Benzalcumaranon = Auron führt. Die nachträgliche Glykosidierung ergibt aber Glykosidgemische. Daher müssen die Reaktionspartner vor der Aldolkondensation glykosidiert werden. Dann aber scheidet Alkali als Kondensationsmittel

aus. Es läßt sich durch Essigsäureanhydrid ersetzen, wobei die peracetylierten Substanzen anfallen. Sie können in der Kälte durch Na-Methylat in absolutem Methanol verseift werden. Auf diesem Wege wurde gezeigt, daß Sulfurein identisch mit 6,3'-4'-Trihydroxyuron-6-glucosid und Palasitrin identisch mit 6,3'-4'-Trihydroxyuron-6-glucosid-3'-glucosid ist. Zu seiner Synthese mußte Protocatechualdehyd in 3'-Stellung partiell acetyliert, sodann die 4'-OH-Gruppe mit H<sub>3</sub>C-SO<sub>2</sub>Cl geschützt, jetzt entacetyliert und nunmehr mit Acetobrom-glucose umgesetzt werden. In direkter Reaktion würde sonst das 4'-Glucosid entstehen. Die Struktur des Bractins konnte im Sinne Hänsels bestätigt werden (1).



Über die Exogonsäure sprach *E. Graf*, Tübingen. Die Verbindung kommt im Harz von *Exogonium purga* (Resina Jalapae) und *Ipomoea operculata* (Resina operculina) vor. Der ätherunlösliche Rückstand ergibt bei Verseifung mit Alkali neben sauren Oligosacchariden (darunter Purginsäure) ein Gemisch von einfachen Carbonsäuren. Die daraus gewinnbare rohe Exogonsäure enthält eine Begleitsubstanz, die durch Ausfrieren der Lösung zum größten Teil abgetrennt werden kann. Sie ließ sich als 4-Oxocaprylsäure identifizieren. Das verbleibende Gemisch läßt sich nach Methylierung mit Diazomethan gaschromatographisch in fünf Komponenten A–E trennen, deren Mengen sich wie A:B:C:D:E = 6:1:11:41:41 verhalten. A ist identisch mit 4-Oxocaprylsäure, die nicht vollständig abgetrennt worden war. Die Hauptkomponenten D und E wurden gemeinsam zur Strukturaufklärung eingesetzt. Die Reaktionen deuten auf eine maskierte