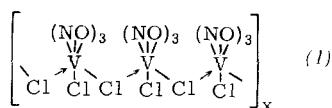


261  $\text{cm}^{-1}$  auf, die V-Cl-Valenzschwingungen entsprechen. Ein Vergleich der IR-Spektren verschiedener Metallnitrosylchloride [3] zeigt, daß für  $[\text{V}(\text{NO})_3\text{Cl}_2]_n$  eine mehrkernige Struktur (1) mit endständigen und brückenartig gebundenen Cl-Liganden anzunehmen ist. Diese Struktur mit hexakoor-



diniertem, edelgaskonfiguriertem Vanadin und trigonal pyramidaler Anordnung der NO-Gruppen steht in Einklang mit dem gefundenen Diamagnetismus und dem Auftreten von nur zwei NO-Valenzschwingungen.

Eingegangen am 15. Dezember 1964 [Z 880]

- [1] W. Hieber u. R. Nast, Z. anorg. allg. Chem. 244, 23 (1940).
- [2] W. Hieber u. R. Marin, Z. anorg. allg. Chem. 240, 241 (1939); W. Hieber u. W. Beck, Z. Naturforsch. 13b, 194 (1958).
- [3] W. Beck u. K. Lottes, Angew. Chem. 76, 574 (1964).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Chemie der Kohlenhydrate

Ein internationales Symposium über die Chemie der Kohlenhydrate fand vom 13. bis 17. Juli 1964 in Münster/Westf. statt. Vor Teilnehmern aus 19 Ländern wurden in fast 50 Vorträgen Probleme aus den Gebieten der Mono- und Polysaccharide, der Aminozucker und der Biochemie der Kohlenhydrate behandelt.

#### Aus den Vorträgen:

*K. Freudenberg*, Heidelberg, berichtete über die Bindung des Lignins an Kohlenhydrate. Bei der Bildung des Lignins durch Dehydrierung der p-Hydroxyzimtalkohole sind p-Chinonmethide Zwischenprodukte, die z. B. mit einem oder zwei Molekülen Rohrzucker ätherartige Verbindungen bilden und nach erneuter Dehydrierung in das Lignin eingebaut werden. Auf diesem Weg werden die Polysaccharide des Holzes auf das Lignin aufgepropft.

*G. G. S. Dutton* und *A. M. Unrau*, Vancouver (Canada), haben die Struktur synthetischer Polysaccharide (Glucosane, Xylane, Mannane und Arabane) untersucht, die von *Mora* und Mitarbeitern durch Polymerisation von Monosacchariden bei 120 °C mit Phosphorsäure als Katalysator dargestellt worden sind. Die Strukturaufklärung gelang durch Hydrolyse der Methyl-Derivate, Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$ , Oxydation der Zuckerkohole mit Perjodat und erneute Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$ . Die Produkte konnten gaschromatographisch getrennt werden. Sie zeigten, daß alle Polysaccharide stark verzweigt sind und die Monosaccharideinheiten zum großen Teil furanoid vorliegen.

*E. Husemann* und *G. J. M. Müller*, Freiburg/Brsg., haben 2,3,6-Tricarbanilyl-glucose in Chloroform/Dimethylsulfoxid mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  polykondensiert. Die Produkte besitzen Polymerisationsgrade zwischen 200 und 600 und lassen sich durch alkalische Verseifung in Verbindungen überführen, die stark abgebauten Cellulosen entsprechen. Durch partielle Hydrolyse wurden Cellobiose und Cellotriose erhalten. Es sind also  $\beta$ -1,4-Polyglucosane entstanden, die z. B. mit *Acetobacter xylinum*, nicht aber mit Amylase abgebaut werden konnten.

*P. S. O'Colla* und *E. E. Lee*, Galway (Irland), berichteten über die Polymerisation von  $\beta$ -1,2,3,4-Tetraacetyl-mannose und -galaktose mit  $\text{ZnCl}_2$  als Katalysator. Im Falle des Mannose-Derivates entstehen Oligosaccharide und ein Polymeres. Perjodataabbau und Methylierung ergaben, daß das Polymere hauptsächlich aus einem  $\alpha$ -1,6-Mannan mit einem Polymerisationsgrad von 10 besteht.

*E. J. Bourne* und Mitarbeiter, London (England), haben die Struktur verzweigter Dextrane durch Säurehydrolyse, Acetylyse, Methylierung und Perjodataabbau untersucht. Bei der katalytischen Oxydation und Hydrolyse wurden  $\alpha$ -D-Glucuronido-D-glucosene erhalten, die im Dextran die Verzweigungsstellen bilden.  $\alpha$ -1,3-Verzweigte Dextrane liefern nach Perjodataabbau, Reduktion und partieller Hydrolyse  $\alpha$ -D-Gluco-

sido-glycerin und  $\alpha$ -Isomaltosido-glycerin. Aus den Spaltprodukten lassen sich Schlüsse auf Größe und Verteilung der Seitenketten in den Dextranen ziehen.

Die Struktur des Pflanzengummis von *Sterculia*-Arten wurde von *G. O. Aspinall* und Mitarbeitern, Edinburgh (Schottland), untersucht. Es handelt sich um partiell acetylierte Polysaccharide, die D-Glucuronsäure, D-Galakturonsäure, D-Galaktose und L-Rhamnose enthalten. Durch Isolierung der Spaltprodukte aus den methylierten Polysacchariden wurde Art und Ausmaß der Verzweigung bestimmt.

*E. Percival*, Englefield Green (England), hat aus *Phaeodactylum tricornutum*, einer Meeresalge, ein  $\beta$ -1,3-verknüpftes Glucosan und ein Mannan isoliert, das 27% Uronsäure und 7,5% Schwefelsäureester enthält. Das schwefelhaltige Glucuronido-mannan ist das erste Polymere dieses Typs, das in der Natur gefunden wurde.

*I. Bremner* und *K. C. B. Wilkie*, Old Aberdeen (Schottland), haben aus den Stengeln einer Farnart (*Pteridium aquilinum*) zwei hemicellulose-artige Polymere isoliert, ein wasserlösliches Xylan und ein verzweigtes Gluco-mannan, in dem Mannose und Glucose im Verhältnis 4:1 durch  $\beta$ -1,4-Bindungen verknüpft sind. Das Xylan besteht aus  $\beta$ -1,4-verknüpften Xyloseresten, die z. T. in 2-Stellung glykosidisch mit 4-Methyl-D-glucuronsäureresten verbunden sind.

*A. S. Perlin* und *W. Klöker*, Saskatoon (Canada), haben die Kohlenhydrate aus den Sporen von *Puccinia graminis tritici*, dem Erreger des Weizenrostes, untersucht. Die extrahierten Polysaccharide enthalten D-Mannose (durch  $\beta$ -1,4- und z. T. durch  $\beta$ -1,3-Bindungen verknüpft) neben weniger D-Glucose und D-Galaktose. Durch partielle Acetolyse und Hydrolyse des Rückstandes konnten zahlreiche Mono- und Oligosaccharide isoliert werden, u. a. Xylose, Ribose und Glucosamin.

*V. C. Barry* und *J. E. McCormick*, Dublin (Irland), haben einfache Glykoside nach Perjodat-Oxydation mit Isonicotinylhydrazin und Thiosemicarbazid umgesetzt. Hierbei entstehen Kondensationsprodukte, wie sie schon früher nach Oxydation mit Perjodat aus Polysacchariden erhalten wurden; d. h. die beiden Aldehydgruppen der oxydierten Zucker reagieren nur mit einem Molekül der Hydrazin-Verbindung unter Bildung eines cyclischen Derivates und nicht zu einem Bishydrazon.

*G. Henseke* und *G. Hanisch*, Freiberg/Sachsen, haben Dimethylsulfoxid für Oxydationen in der Zuckereihe verwendet. Überführt man die 1,2-Isopropyliden-6-tosyl-D-glucose in das 5,6-Epoxyd, dann läßt sich dieses mit Dimethylsulfoxid in Gegenwart von  $\text{BF}_3$  zur 1,6-Dialdose oxydieren. Analog lassen sich  $\alpha$ -Methyl-2,3-epoxy-4,6-benzal-allopyranosid und das entsprechende Mannopyranosid oxydieren. Unter Wanderung der Aldehydgruppe in das Innere der

Zuckerkette entsteht dabei die 1.5:2.6-Dianhydro-3.4-D(L)-threo-hexodiulose.

*B. Lindberg*, Stockholm (Schweden), hat Kohlenhydrate (z.B. Glucose) bei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten mit Sulfit umgesetzt. Hierbei werden Hydroxy- oder Aldehyd-Gruppen oxydiert, und es treten Umlagerungen oder Sulfonierungsreaktionen ein.

*H. Zinner*, Rostock, berichtete über Synthese und Reaktionen von Dibenzyliden-pentonsäuren. Sie lassen sich darstellen durch Oxydation der Dibenzyliden-pentosen mit Chromsäureanhydrid in Dimethylformamid. Mit Diazomethan entstehen die Methylester und hieraus mit Ammoniak oder Hydrazinhydrat in Methanol die Dibenzyliden-pentosäureamide bzw. -hydrazide. Durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  konnten die Dibenzyliden-pentite und deren 1-Desoxy-1-amino- bzw. 1-Desoxy-1-hydrazino-Derivate dargestellt werden. Die Strukturen der Dibenzyliden-Verbindungen entsprechen in allen Fällen den Regeln von *R. M. Hann* und *C. S. Hudson* für die Bildung von cyclischen Acetalen der Polyalkohole.

Von *H. Kaufmann* und *T. Reichstein*, Basel (Schweiz), sind die beiden letzten noch unbekannten 3-Methyl-6-desoxyhexosen (mit allo- und gulo-Konfiguration) synthetisiert worden. Von den acht möglichen Raumisomeren mit je zwei Antipoden sind sechs Isomere teils aus natürlichen Quellen, teils durch Synthese bekannt. Die 3-Methyl-6-desoxy-D-allose wurde durch partielle Methylierung von 6-Desoxy- $\beta$ -methyl-D-allo-pyranosid dargestellt. Für die Synthese der 3-Methyl-6-desoxy-D-gulose wurde das  $\beta$ -Methyl-D-gluco-pyranosid in 6-Desoxy-3.4-anhydro- $\beta$ -methyl-D-galakto-pyranosid übergeführt, das mit  $\text{NaOCH}_3$  unter diaxialer Öffnung des Epoxydrings das D-gulo-Derivat lieferte.

*N. K. Kochetkov*, Moskau (UdSSR), berichtete über eine neue Synthese von Glykosiden. 1.2-Alkyl-orthoacetate acetylierter Monosaccharide reagieren mit Alkoholen in Gegenwart von  $\text{HgBr}_2$  in Nitromethan zu 1.2-trans-Glykosiden. Auf diesem Wege lassen sich außerdem Di- und Oligosaccharide synthetisieren.

*M. Schulz*, Berlin-Adlershof, hat  $\alpha$ -Acetobromglucose (1) mit tert.-Butylhydroperoxyd in Benzol in Gegenwart von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  zu Tetracetyl- $\beta$ -tert.butylperoxyglucosid umgesetzt. Andererseits entsteht aus (1) mit tert.-Butylhydroperoxyd in Nitromethan/Collidin Triacetyl-1.2-[tert.butylperoxy-ortho-acetyl]- $\alpha$ -D-glucose. Aus dem Peroxyglucosid wird das C-Atom 1 des Zuckers mit 0,01 N Na-methylat als Ameisenäureester abgespalten. Die Reaktion ist ein neuer, allgemein anwendbarer Zuckerabbau.

Von *V. Prey*, Wien (Österreich), wurden Diisopropyliden-glucose und -fructose mit Trimethylchlor-, Dimethyldichlor- und Methyltrichlor-silan zu den entsprechenden Methylsilyl-Verbindungen mit einem, zwei und drei Molekülen Zucker umgesetzt. Mit  $\text{SiCl}_4$  entstehen Verbindungen, in denen vier Moleküle Kohlenhydrate mit einem Siliciumatom verknüpft sind.

*R. Bognár*, Debrecen (Ungarn), berichtete über Synthese und Verhalten von Onsäure-Derivaten. Acetylierte Onsäuren lassen sich mit asym. Dichlordimethyläther in Säurechloride überführen, die sich als Acylierungsmittel für Amine, Phenole und Monosaccharide mit einer freien Hydroxylgruppe eignen (Darstellung von 1- und 6-Gluconyl-D-glucose). Mit  $\text{NaN}_3$  entsteht aus Tetraacetyl-galaktosäurechlorid das Azid, das mit Essigsäureanhydrid zu N-[D-Galakto-pentacetyl-oxamyl]-acetamid reagiert. Dieses läßt sich mit  $\text{NH}_3$  zu D-Lyxose-diacetamid oder mit  $\text{HCl}$  zu D-Lyxose abbauen.

*B. R. Baker* und Mitarbeiter, Buffalo (USA), haben die Bedingungen untersucht, die in Abhängigkeit von Nachbargruppeneffekt und Konformation zur Bildung von cis-2.3-Diaminozuckern führen. Beim 2-Mesyl-3-desoxy-3-amino-4.6-benzal- $\alpha$ -methyl-D-altrosid (mit trans-diaxialer Stellung der Substituenten an C-2 und C-3, wobei der Aminrest eine Harnstoff-, Thioharnstoff-, Guanidino- oder Nitroguanidino-Gruppe sein kann) erfolgt unter stark basischen Bedingungen

Ringschluß zu einem Aziridin-Derivat (Bildung eines Anions als Zwischenprodukt). In Gegenwart eines Säureacceptors (z. B. Pyridin) entsteht ein Oxazolidin-, Imidazolidin- oder Thiazolin-Derivat. Im Gegensatz hierzu bildet das 2-Mesyl-3-desoxy-3-thioureido-4.6-benzal- $\beta$ -methyl-D-glucosid mit trans-diaquatorialer Stellung der Substituenten kein cyclisches Imin, sondern unter beiden Bedingungen lediglich ein Thiazolin-Derivat.

Synthese und Eigenschaften von Epiminozuckern haben *L. Hough* und Mitarbeiter, Bristol (England), untersucht. 2-Desoxy-2-acetamido-3-mesyl-4.6-benzal- $\alpha$ -methyl-D-altrosid gibt mit Äthanol/Natriumäthylat unter Konfigurationsumkehrung am C-3 das Gemisch aus einem N-Acetyl-epiminozucker und einem Oxazolin-Derivat. Durch trans-diaxiale Ringöffnung des N-Acetyl-epimins mit Halogenwasserstoff entsteht ein Gemisch der 2-Halogen-3-acetamido- und 2-Acetamido-3-halogen-altrose-Derivate.

*R. D. Guthrie* und *D. Murphy*, Brighton (England), haben das 2.3-Bisdesoxy-2.3-epimino-4.6-benzal- $\alpha$ -methyl-D-allosid und das entsprechende Mannosid mit Azid-Ionen zu Aminoazidozuckern umgesetzt. Durch Reduktion wurde in beiden Fällen das gleiche 2.3-Diamino-altrosid erhalten, d. h. auch hier ist trans-diaxiale Öffnung des Epimins eingetreten.

*H. Paulsen*, Hamburg, berichtete über die Reaktionen von 5-Amino-pentosen und -hexosen, die vorwiegend als Piperidinonen vorliegen und leicht unter Abspaltung von drei Molekülen Wasser zu Derivaten des 3-Hydroxypyridins reagieren. Daneben kann Amadori-Umlagerung der Piperidinonen zu Derivaten des 4.5-Dihydroxy-3-oxo-piperidins erfolgen. Die Reaktion verläuft über ein  $\Delta^1$ -Piperidein, das sich zum Enaminol umlagert.

Im Zusammenhang mit den Arbeiten von *Paulsen*, *Hansson* und *Haskell* stehen die Untersuchungen von *W. A. Szarek* und *J. K. N. Jones*, Kingston (Canada), die 1-Desoxy-1-acetamido-D-ribit mit Perjodat vorsichtig zu 4-Desoxy-4-acetamido-L-erythrose oxydiert haben, einem Zucker mit Stickstoff als Heteroatom in einem fünfgliedrigen Ring. Analog ist 4-Desoxy-4-acetamido-D-threo-furanose gebaut. Dagegen können 2-Ketopentose-Derivate (5-Desoxy-5-acetamido-D-threo- und L-erythro-ketopentose) einen fünfgliedrigen stickstoffhaltigen Ring nicht bilden.

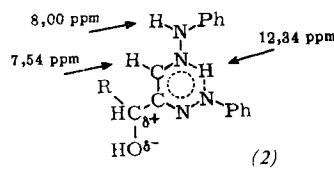
*R. L. Whistler*, Lafayette (USA), berichtete im Zusammenhang mit Synthesen von Pyranosiden, die Schwefel als Ring-Heteroatom enthalten (Reaktion von 5-Tosylpentofuranose-Derivaten mit Na-Benzylmercaptid zu 5-Mercaptozuckern und Ringschluß zu Thiapyranosiden), über Versuche zur Darstellung von Thiafuranosiden und Hexose-Derivaten mit einem siebengliedrigen, schwefelhaltigen Ring. So reagiert z. B. 1.2-Isopropyliden-5-tosyl-6-trityl-glucofuranose über ein olefinisches Zwischenprodukt zu 5-Desoxy-6-mercaptop-D-glucose, die den Ring schließt zu einer Verbindung vom Typ eines schwefelhaltigen Glucosans.

*J. E. Hodge* und Mitarbeiter, Peoria (USA), haben die Abbauprodukte von Zuckern untersucht, die mit sek. Aminsalzen durch Amadori-Umlagerung entstehen. Aus L-Rhamnose wurde neben Diacetyl und einem stickstoffhaltigen Redukton, das sich vom Hydroxydiacetyl ableitet, 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon isoliert. Aus Maltose und Lactose bilden sich 2-Acetyl-3-hydroxyfuran und 2-Methyl-3-hydroxy-1,4-pyron. Unter gleichen Bedingungen entstehen aus allen untersuchten Aldo- und Ketohexosen betainartige Aminohexose-Reduktone, d. h. stickstoffhaltige Methyl-Derivate der Reduktinsäure. Es wird angenommen, daß die Bildung dieser Verbindungen eingeleitet wird durch 2.3-Enolisierung der Amadori-Produkte. Die Endiole stehen im Gleichgewicht mit den tautomeren 3-Keto-Verbindungen, aus denen der Stickstoff unter Bildung von  $\alpha$ -Dicarbonyl-Zwischenprodukten eliminiert wird.

In engem Zusammenhang mit den Untersuchungen von *Hodge* stehen die Arbeiten von *H. Simon* und *G. Heubach*, München, über die Bildung alicyclischer und offenkettiger stickstoffhaltiger Reduktone aus Hexosen und sekundären

Aminen. Die Bildungsweise des N-[1-Methyl-1.2.3-trihydroxycyclopent-2-en-4-yliden]-piperidinium-betains, eines Amino-hexose-reduktions, konnte durch Synthese aus Diacetylformoin und Piperidin weiter geklärt werden. Die Struktur des von *Hodge* gefundenen stickstoffhaltigen Reduktions, das sich vom Hydroxydiacetyl ableitet, wurde durch Synthese aus Diacetylchlorid oder D-Erythrose und einem Amin be-wiesen.

*L. Mester*, Paris (Frankreich), sprach über die Struktur der Zuckerosazone. Spin-Spin-Kopplung über große Entfernung zwischen dem C-1-Proton und dem nicht chelatisierten NH-Proton im Kernresonanzspektrum der Zuckerosazone wurde durch die Doppelresonanz-Technik nachgewiesen. Die schwache Spaltung ( $J \approx 1$  Hz) des Signals des C-1-Protons verschwindet bei Deuterierung des nicht chelatisierten NH-Protons, dessen Position mit der Stellung der Methylgruppe in den 1-Methyl-1-phenyl-2-phenylosazonen identisch ist. Diese Ergebnisse sprechen für eine quasi-aromatische Chelatstruktur der Zuckerosazone im Sinne der Fieserschen Chelatformel (2).



Den Verlauf der Osazonbildung, ausgehend von 4.6-Benzal-D-glucose, untersuchten *F. Micheel* und *I. Dijong*, Münster/Westf. Danach wird die Reaktion eingeleitet durch den teilweisen, disproportionierenden Zerfall von Phenylhydrazin in Anilin, Ammoniak, Benzol und Stickstoff, Umaminierung des primär gebildeten 4.6-Benzal-D-glucose-phenylhydrazons zum Phenylamino-4.6-benzal-D-glucosid und dessen Amadori-Umlagerung. Das Phenylhydrazone des Amadori-Produktes reagiert mit weiterem Phenylhydrazin in saurer Lösung sehr leicht zum Osazon. Die Dehydrierung während der Osazonbildung wurde mit  $^{14}\text{C}$ -Phenylhydrazin untersucht. Sie verläuft nicht über eine innermolekulare Oxydoreduktion, sondern das Phenylhydrazone des Amadori-Produktes wird durch chemisch nicht gebundenes Phenylhydrazin dehydriert.

*J. O. Deferrari*, Buenos Aires (Argentinien), berichtete über die Reaktion von methanolischem Ammoniak mit acylierten Disacchariden. So entsteht bei der Ammonolyse von Octabenzyloyl-cellobiose neben Monabenzyloyl-cellobiose ein Gemisch aus Cellobiose, N-Benzoyl-cellobiosid und einem N,N'-Dibenzoyl-Derivat. Dagegen konnten nach der Umsetzung von Heptabenzyloyl-maltose nur partiell debenzylierte Derivate isoliert werden, aber keine stickstoffhaltigen Produkte.

*D. Horton*, *M. L. Wolfrom* und Mitarbeiter, Columbus (USA), haben sich mit dem Verhalten der 1-Thio-Derivate von Aldosen und Aminozuckern befaßt. Durch Kondensation von 2-Desoxy-2-amino-acetohalogenzuckern mit Thioharnstoff entstehen 2-[2-Desoxy-2-amino- $\beta$ -D-glucosido]-2-isothioharnstoff-Derivate, die sich in neutraler Lösung intramolekular zu 1-Thio-2-desoxy-2-guanidinoaldose-Derivaten umlagern. Aus derartigen Thiozuckern lassen sich unter milden Bedingungen Acetohalogenzucker und nicht acetylierte Halogenzucker darstellen. Außerdem haben sie möglicherweise als Strahlenschutzsubstanzen Bedeutung.

*P. F. Lloyd* und *S. Peat*, Bangor (England), haben ausgehend von 2-Desoxy-2-[2.4-dinitrophenylamino]-D-glucose Synthesen durchgeführt. Die zugehörige  $\alpha$ -Acetobrom-Verbindung (3) reagiert mit Alkoholen je nach Bedingungen zu  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Glykosiden. Diese Reaktionen sind zur Synthese von Disacchariden und zur Strukturaufklärung von Aminopolysacchariden verwendet worden. So läßt sich z. B. aus (3) und 1.2.3.4-Diisopropyliden-D-galaktose mit Pyridin als Katalysator die 6-[2-Desoxy-2-amino- $\alpha$ -( $\beta$ )-D-glucosido]-galaktose darstellen.

*I. Ježo*, Bratislava (Tschechoslowakei), hat die Reaktion der Saccharose mit wäßrigen Lösungen von  $\text{NH}_3$ , Methylamin, Äthylendiamin und Monoäthanolamin bei erhöhten Temperaturen untersucht. Primär wird die Saccharose hydrolysiert, und anschließend bilden sich D-Glucosamin-, D-Fructosamin-, N-Glucosid- und N-Fructosid-Derivate. Die inter- oder intramolekulare Kondensation dieser Aminozucker führt nach Dehydrierung und Isomerisierung schließlich zur Bildung von Pyrazin- und Imidazol-Derivaten.

*H. Weidmann*, Graz (Österreich), synthetisierte Uronsäurenitrite durch Wasserabspaltung aus Uronsäureamiden oder  $\omega$ -Aldo-aldosid-oximen mit Triphenylphosphin-dibromid, Benzolsulfochlorid, Natriumborhydrid oder Trifluor-essigsäureanhydrid.

*J. Montreuil* und Mitarbeiter, Lille (Frankreich), haben die Struktur des Ovomucoids untersucht. Schonende Hydrolyse ergab zahlreiche Zucker. Beim enzymatischen Abbau des Ovomucoids wurden drei Glykoproteide isoliert, von denen eins nur Asparaginsäure, das zweite Asparaginsäure und Threonin (1:1) und das dritte Asparaginsäure und Cystin (1:1) enthält. Wahrscheinlich existiert für den Kohlenhydratanteil dieser Glykoproteide ein allgemeines Strukturschema.

*E. D. Kaverzneva* und *V. H. Lupac*, Moskau (UdSSR), haben nachgewiesen, daß im Gegensatz zum Ovalbumin im Ovomucoid verschiedene Bindungsarten zwischen Zucker und Peptidketten existieren. Der Kohlenhydratanteil ist im Ovomucoid (21 %) sehr viel größer als im Ovalbumin (3,15 %). Mit Hydroxylamin wurden beim Ovomucoid keine freien Polysaccharide erhalten, sondern nur hochmolekulare Glykopeptide und niedrigmolekulare Peptide. Mit wasserfreiem Hydrazin entstehen Glykopeptide, aber auch hier keine freien Polysaccharide. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß offenbar keine esterartige Bindung zwischen Eiweiß und Kohlenhydrat vorliegt.

*F. Cramer* und Mitarbeiter, Göttingen, haben die Hydrolysegeschwindigkeiten von Schutzgruppen für Hydroxygruppen und Phosphorsäuren untersucht, da selektive Schutzgruppen, die unter schonenden Bedingungen abgespalten werden können, für die schrittweise Synthese von Oligonucleotiden erforderlich sind. Ein selektives Formylierungsreagens ist N-Formylimidazol. Zum Schutz von 2'- und 3'-Hydroxygruppen eignen sich substituierte Benzaldehyde, während die tert. Butyl- und die Benzhydrylgruppe als säurestabile Schutzgruppen für Phosphorsäure verwendet werden können.

*K. Onodera*, Kyoto (Japan), hat zahlreiche Purin- und Pyrimidin-nucleoside aus 1-Trichloracetyl-zuckern synthetisiert. 1-Trichloracetyl-2.3.4.6-tetracetyl- $\alpha$ -D-glucose gibt mit Purinbasen in Gegenwart von  $\text{ZnCl}_2$  trans-Nucleoside (C<sub>1'</sub>,2'-trans). Mit 6-Benzimidopurin und sauren Katalysatoren entsteht ein Gemisch der trans- und cis-Derivate. Mit Pyrimidinen erhält man aus den 1-Trichloracetyl-Verbindungen der D-Glucose und D-Xylose in Gegenwart saurer Katalysatoren (p-Toluolsulfonsäure) ebenfalls trans-Nucleoside.

*L. Vargha* und *J. Kuszmann*, Budapest (Ungarn), haben 6-Benzamido-9-chlorquecksilber-purin mit 1,2-Bisdesoxy-1,2-dichlor-3,5-diacetyl-D-arabofuranose kondensiert. Dabei entsteht ein Gemisch aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -9-[2'-Desoxy-2'-chlor-3',5'-diacetyl-D-arabofuranosido]-benzoyladenin, das nach Zemplén-Verseifung getrennt werden kann. Katalytische Hydrierung liefert  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -2'-Desoxy-D-ribo-furanosido-adenin. Die Anomeren bilden mit Natriummethylat die  $\alpha$ - und  $\beta$ -2',3'-Epoxy-D-ribose-Verbindungen, deren Drehungsvermögen nicht der Hudsonschen Regel entspricht.

*J. E. Courtois* und Mitarbeiter, Paris (Frankreich), haben sich eingehend mit der Trehalose und den Eigenschaften der Trehalasen beschäftigt. Um Einblicke in das Verhalten dieser Enzyme zu erhalten, wurden chemisch und biochemisch Derivate der  $\alpha$ - $\alpha$ -Trehalose synthetisiert, in denen die Symmetrie des Moleküls, bezogen auf die glykosidische Bindung, aufgehoben ist. Die Darstellung von 6-Monotosyl- und 6-Monomesyl-trehalose erfordert umfangreiche chromatographische Trennungen. Biochemisch ließ sich  $\alpha$ -D-Galaktosido-6-trehalose darstellen.

**J. Kiss**, Basel (Schweiz), berichtete über die chemische Synthese von thiamin-aktivierten Aldehyden, Hydroxylaldehyden und  $\alpha$ -Oxocarbonsäuren. Diese Oxoverbindungen gehen mit dem C-Atom 2 des Thiazolringes im Thiamin eine kovalente Bindung ein und verhalten sich wie aktivierte Derivate. Sie sind daher für biochemische Reaktionen besonders geeignet. 2-Hydroxymethyl-4-methyl-5-[ $\beta$ -hydroxyäthyl]-thiazol wurde durch Oxydation in die 2-Formyl-Verbindung übergeführt („aktiver Formaldehyd“), die mit Grignard-Reagentien Methanol-Derivate liefert. Diese lassen sich zu Homologen des aktiven Formaldehyds umsetzen.

**Z. Nikuni**, Sakai (Japan), berichtete über einige ungewöhnliche Erkrankungen. 1960 wurde erstmals aus den Granulaten von Wunden eines weiblichen Patienten Material gewonnen, das die für Stärke typische Blaufärbung mit  $J_2$  ergab. Eingehende klinische, pathologische, mikrobiologische, enzymatische und chemische Untersuchungen haben sichergestellt, daß es sich bei dem isolierten Material um Stärke handelt, die in eine Amylose- und eine Amylopektin-Fraktion zerlegt werden konnte. Es bestehen nur geringe Unterschiede in den Absorptionsmaxima der  $J_2$ -Komplexe von menschlicher und Kartoffelstärke. Das IR-Spektrum der menschlichen Stärke stimmt mit dem von Reisstärke überein. Beim Abbau von menschlicher Stärke und Kartoffelstärke durch  $\alpha$ -Amylase ergeben sich keine Unterschiede. Etwa zur gleichen Zeit wurde eine „cotton producing disease“ festgestellt. Hier bildet sich Cellulose in menschlichen Wundgranulaten. Die Fasern besitzen eine Länge von 1–3 cm. Nach Acetylierung und Abbau konnte reine Octacetyl-cellobiose in einer Ausbeute von 36–40 % isoliert werden.

**M. L. Wolfrom**, Columbus (USA), gab einen Überblick über die Strukturaufklärung des Heparins. In neueren Untersuchungen wurde das teilweise entschwefelte und mit Diboran reduzierte Polysaccharid mit Säuren partiell abgebaut. Es wurden zwei Disaccharide isoliert:  $\alpha$ -D-Glucosido-1,4- $\alpha$ -D-glucosamin und  $\alpha$ -D-Glucosaminido-1,4- $\alpha$ -D-glucose. Jede Tetrasaccharideinheit des Heparins (aus zwei Aminozucker- und zwei Uronsäure-Resten aufgebaut) enthält fünf Schwefelgruppen, von denen zwei an den Stickstoff gebunden sind. Zwei Sulfatreste sind wahrscheinlich an C-6 der beiden Aminozucker und ein Sulfatrest an C-2 eines der beiden Uronsäurereste gebunden.

**A. Klemer**, Münster/Westf., berichtete über chemische Untersuchungen an Chondroitinschwefelsäure-Protein-Komplexen zur Erforschung der Arteriosklerose und der Alterungsvorgänge. Zwischen den chromatographisch reinen Chondroitinschwefelsäure-C-Protein-Komplexen aus den wasserlöslichen Anteilen ( $1/3$  des Rohgewichtes) normaler und arteriosklerotisch veränderter menschlicher Aorten besteht nur insofern ein Unterschied, als die Ausbeute bei kranken Aorten rund doppelt so groß ist (0,25 %) wie bei

gesundem Material (0,13 %). Durch Extraktion der wasserunlöslichen Rückstände mit wäßrigen  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen wurde eine weitere mucopolysaccharidhaltige Fraktion gewonnen. Auch bei den hieraus isolierten Chondroitinschwefelsäure-A-Protein-Komplexen (0,4 % aus normalen und 0,1 % aus kranken Aorten) bestehen keine Unterschiede im chemischen Aufbau und im Molekulargewicht.

**H. S. Isbell**, Washington (USA), hat bereits 1943 Umlagerungsreaktionen bei ungesättigten Kohlenhydrat-Derivaten durch den Elektronenübergang von Stellen höherer zu geringerer Elektronendichte im Molekül erklärt. Hiermit sind Additions- und Abspaltungsreaktionen von Ionen verbunden. Unter diesen Gesichtspunkten ist auch bei Inosit-Derivaten die Umlagerung von Phenylhydrazonen in olefinische und aromatische Phenylazo-Verbindungen zu verstehen.

**A. B. Foster** und Mitarbeiter, Birmingham (England), haben durch NMR-Spektroskopie die absolute Konfiguration von 2-Phenyl-1,3-dioxan- und -1,3-dioxolan-Derivaten bestimmt. Die Bindungsverschiebung des Benzylprotons bei 2-Phenyl-1,3-dioxan-Derivaten mit äquatorialen Substituenten in 4-, 5-, 4,5- und 4,6-Stellung liegt bei  $\delta = 4,98$  bis 5,25 ppm. Das 2-Phenyl-1,3-dioxolan (mit cis-Stellung des Benzylprotons und des Wasserstoffs an C-4 und C-5) gibt ein einzelnes Signal bei  $\delta = 5,34$ . Dagegen zeigen an C-4 substituierte Produkte Signale bei  $\delta = 5,33$  bis 5,38 und 5,48 bis 5,54 (cis- und trans-Stellung des Benzylprotons und der Substituenten an C-4). Mit diesen Daten konnte die absolute Konfiguration der Diastereomeren von Benzalverbindungen der Kohlenhydrate bestimmt werden.

**C. T. Greenwood** und Mitarbeiter, Edinburgh (Schottland), haben den Einfluß von Ionen auf wäßrige Stärkelösungen untersucht. Die Molekülgröße der Stärkekomponenten läßt sich durch Viscositätsmessungen in alkalischer Lösung bestimmen. Die Viscositätszahl der Kartoffelamylose hängt aber stark von der OH-Ionen-Konzentration ab, da sich die Polysaccharide wie Polyelektrolyte verhalten. Durch Zusatz von  $\text{KCl}$  lassen sich Änderungen in der Viscositätszahl ausschalten. Durch Lichtstreu- und Sedimentationsmessungen wurde gezeigt, daß diese Änderungen der Viscositätszahl auf Änderungen der Molekülkonformation beruhen.

**H. Scharmann**, Hamburg, berichtete über die Massenspektren zahlreicher Derivate von Mono- und Disacchariden. Permethylierte Zucker eignen sich besonders für diese Untersuchungen, wobei die Kombination von Massenspektrometrie und Gaschromatographie Messungen mit kleinsten Substanzmengen gestattet. Durch Vergleich der Massenzahlen von Spaltprodukten aus spezifisch deuterierten und nicht markierten Monosacchariden lassen sich Zerfallsmechanismen ableiten. Die Ergebnisse können weitgehend auf Disaccharide übertragen werden.

[VB 850]

## Struktur und Funktion der roten Blutkörperchen

Veranstalter des IV. Internationalen Symposiums über Struktur und Funktion der roten Blutkörperchen, das mit 130 Teilnehmern, davon 34 ausländischen Gästen, vom 25. bis 27. August 1964 in Berlin unter den Auspizien der Gesellschaft für experimentelle Medizin der DDR stattfand, waren das Physiologisch-Chemische Institut und das Institut für Pharmakologie und Toxikologie der Humboldt-Universität. Die wissenschaftliche Leitung hatten **S. Rapoport** und **F. Jung**. Im Vordergrund des Interesses standen Probleme des Transports durch Membranen, der Stoffwechselregulation und der Zellstruktur von roten Blutkörperchen.

**W. Wilbrandt** (Bern, Schweiz) legte die drei Möglichkeiten des Stofftransports (freie Diffusion, vermittelte Diffusion, Austauschdiffusion mit aktivem Transport) dar. Er befaßte sich besonders mit dem Zuckertransport unter Mitwirkung

von Trägern und konnte zeigen, daß die Transportgeschwindigkeit bei konstantem Konzentrationsverhältnis innerhalb und außerhalb der Membran mit steigender absoluter Konzentration abnimmt. Die Kinetik des durch Träger vermittelten Transports entspricht nicht der Enzymkinetik. Der Transport eines Substrats (D-Glucose), das in hoher Konzentration vorliegt, wird durch ein zweites Substrat (D-Mannose) kompetitiv beschleunigt. Diese Beschleunigung schlägt bei Sättigung mit dem zweiten Substrat in eine kompetitive Hemmung um. Untersuchungen und Berechnungen, gemeinsam mit **Kotyk** (Prag), sprechen für einen Dikomplexmechanismus (1 Trägermolekül, 2 Substratmoleküle).

**W. F. Widdas** (London, England) behandelte die irreversible Hemmung des Glucosetransports durch 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (DNFB) und N-Äthylmaleimid.  $^{14}\text{C}$ -Markiertes