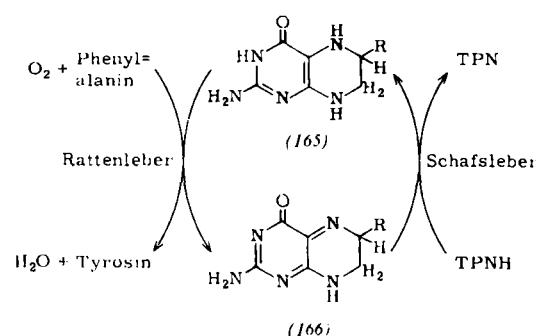


des Cofaktors ist im einzelnen nicht bekannt. Aus der Tatsache, daß er durch 6-Methyl- und 6,7-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydropterin [319] sowie durch Tetrahydrobiopt-



[319] S. Kaufman, J. biol. Chemistry 234, 2677, 2683 (1959).

rin ersetzt werden kann, darf man schließen, daß es sich um ein 6-substituiertes Tetrahydropterin handelt. Da das bei der Hydroxylierung entstehende partiell hydrierte Pteridin-Derivat [320] weder ein 5,8- noch ein 7,8- und sehr wahrscheinlich auch kein 5,6-Dihydropterin sein kann, dürfte ein Redox-System mit den Komponenten (165) und (166) vorliegen.

Mit diesem ersten Beispiel für die Cofaktor-Rolle eines einfachen unkonjugierten Pteridins scheint für die Pteridinchemie eine neue Entwicklung begonnen zu haben. Die Hoffnung ist berechtigt, daß in naher Zukunft weitere biologische Funktionen der Pteridine gefunden werden.

Eingegangen am 11. März 1963 [A 335]

[320] S. Kaufman, J. biol. Chemistry 236, 804 (1961).

Die basenkatalysierte Umsetzung von Ketonen mit Schwefelwasserstoff [1]

VON PROF. DR. ROLAND MAYER, G. HILLER, DIPL.-CHEM. MARGOT NITZSCHKE UND
DIPL.-CHEM. J. JENTZSCH

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT DRESDEN

Monoketone reagieren mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart basischer Katalysatoren zu geminalen Dithiolen oder Thioketonen. β -Diketone werden in Monothiodiketone überführt. α -Diketone lassen sich durch Schwefelwasserstoff in der Kälte bei Anwesenheit sekundärer oder tertiärer Amine selektiv zu Hydroxy- oder Monoketonen reduzieren.

Die basenkatalysierte Addition von Schwefelwasserstoff an Carbonylgruppen ist wenig untersucht worden, obwohl es sich um eine auch technisch leicht durchführbare Grundreaktion der organischen Chemie handelt und die billigen Zwischenprodukte in mannigfaltiger Weise zu Schwefelheterocyclen [2-4] abgewandelt werden können. Es soll daher zusammenfassend über einige neue Ergebnisse aus unserem Arbeitskreis berichtet werden.

Die basenkatalysierte Umsetzung der Monoketone mit Schwefelwasserstoff

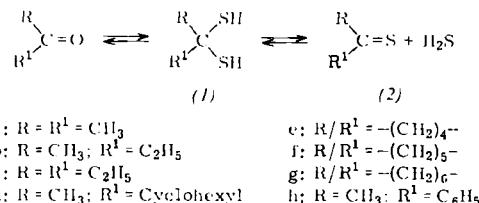
Leitet man in die Lösung eines Monoketons bei Gegenwart eines basischen Katalysators Schwefelwasserstoff ein, so entstehen in unterschiedlichen Ausbeuten geminale Dithiole (1) oder in besonderen Fällen Thioketone (2).

[1] 17. Mitteilung über Vorstufen von Schwefel-Heterocyclen; 16. Mitteilung: J. Franke u. R. Mayer, J. prakt. Chem., im Druck.

[2] J. Jentzsch, J. Fabian u. R. Mayer, Chem. Ber. 95, 1764 (1962).

[3] B. Magnusson, Acta chem. scand. 13, 1715 (1959); R. Mayer u. J. Jentzsch, Angew. Chem. 74, 292 (1962); J. Jentzsch u. R. Mayer, J. prakt. Chem. (4) 18, 211 (1962); E. Campagne u. B. E. Edwards, J. org. Chemistry 27, 4488 (1962).

[4] H. Barrera u. R. E. Lyle, J. org. Chemistry 27, 641 (1962).



Für die geminalen Dithiole (1) haben wir diese einfache und meist ergiebige Synthese kürzlich beschrieben [2]: Schwefelwasserstoff und Ketone werden in Gegenwart von Ammoniak oder Aminen ohne Druck bei Zimmertemperatur umgesetzt. Unabhängig von uns bestätigte wenig später Magnusson [5] dieses Ergebnis.

Verbindungen des Typs (1) erhielten bereits 1952 Cairns und Mitarbeiter [6], als sie Schwefelwasserstoff auf Ketone oder Aldehyde bei mittlerer Temperatur und Drucken von 35 bis 8500 atm. einwirken ließen. Dabei führte ein Aminzusatz jedoch nicht wie in unserem Falle zu (1), sondern zu Polysulfiden; zudem stellte sich heraus, daß geminale Dithiole aus Aldehyden leichter gebildet werden als aus Ketonen und daß sterisch gehinderte Ketone unter diesen Bedingungen nur in geringem Maße reagieren.

Wir wissen seit kurzem, daß sich geminale Dithiole (1) sehr leicht bilden [7] und auch bei der Einwirkung von H_2S in der

[5] B. Magnusson, Acta chem. scand. 16, 1536 (1962).

[6] T. L. Cairns, G. L. Evans, A. W. Larcher u. B. C. McKusick, J. Amer. chem. Soc. 74, 3982 (1952).

[7] Vgl. Vermutung von E. Baumann, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 1869 (1890); 28, 895 (1895).

Kälte auf basische Ketone [4] und Ketimine [5] entstehen. Ferner konnten gleichzeitig Djerassi [8] und wir [2] Enamine mit Schwefelwasserstoff unter milden Bedingungen zu geminalen Dithiolen spalten, unter denen nach Nomura und Takeuchi [9] ausschließlich Thioketone (2) oder deren Folgeprodukte entstehen sollten.

Auch im sauren Gebiet sind Verbindungen des Typs (1) zugänglich [10,11], doch sollen diese Reaktionen hier nicht behandelt werden.

Die Reaktionsbedingungen für die Synthese von geminalen Dithiolen oder Thioketonen richten sich nach den umzusetzenden Ketonen und lassen sich daher nur in Grenzen verallgemeinern. Temperaturen von 0 bis 20 °C haben sich als günstig erwiesen, bei höheren Temperaturen treten Schwefelheterocyclen als Sekundärprodukte auf. In Tabelle 1 sind die optimalen Bedingungen angeführt, unter denen aus Ketonen geminale Dithiole (1) oder Thioketone (2) entstehen.

Benzophenon reagiert nicht; Acetophenon bildet zunächst ein gelboranges Öl, das sich aber bei der Destillation zersetzt und in Thioacetophenon (2h) neben anderen Produkten, wie Äthylbenzol und Styrol, übergeht. Bei der Destillation des aus Methylcyclohexylketon und H₂S anfallenden Reaktionsproduktes wird H₂S eliminiert, wobei das unbeständige Thioketon (2d) entsteht. (2d) absorbiert bei 236 und 508 mμ (in Cyclohexan). Cycloheptanon wird in Cycloheptanthion (2g) übergeführt, das charakteristische Maxima bei 234 und 511 mμ (in Cyclohexan) aufweist.

Tabelle 1. Umsetzung von Monoketonen mit Schwefelwasserstoff zu geminalen Dithiolen oder Thioketonen. Temperatur: 0–20 °C; Reaktionszeit: 7 Std.; Lösungsmittel: 100 ml Dimethylformamid.

| Keton 0,5 Mol | Amin 0,05 Mol | Produkt | Kp [°C/Torr] | Ausb. [%] | n_{D}^{25} |
|------------------------|------------------|---------|-----------------|--------------|---------------------|
| Dimethyl-keton | Morpholin | (1a) | 57/100 | 34 | 1,5069 |
| Methyl-äthyl-keton | Morpholin | (1b) | 73/73 | 44 | 1,5072 |
| Diäthyl-keton | n-Butylamin | (1c) | 72/30 | 31 | 1,5080 |
| Cyclopentanon | Morpholin | (1e) | 63/10 | 72 | 1,5469 |
| Cyclohexanon | Morpholin | (1f) | 84/12 | 83 | 1,5448 |
| Cycloheptanon | n-Butylamin | (2g) | 62/3 | 22 | 1,5563 |
| Methylcyclohexyl-keton | n-Butylamin | (2d) | 62/2 | 20 | 1,5158 |
| Acetophenon | n-Butylamin | (2h) | 120/15 | 12 | 1,5609 |

Als Katalysatoren eignen sich Ammoniak, primäre, sekundäre und prinzipiell auch tertiäre Amine (siehe Tabelle 2), während Alkalihydroxyde und Alkoholate nicht katalytisch wirken. Ein tertiäres Amin scheint das Keton aber nur dann in geeigneter Weise zu aktivieren, wenn Komplexbildung eintreten kann, wie dies beispielweise für Cyclohexanon und Trimethylamin bei 0 °C [12] nachgewiesen worden ist.

Cyclohexanon liefert als einziges Keton unserer Reihe [13] mit H₂S und Triäthylamin – wenn auch nur in 11-

[8] C. Djerassi u. B. Tursch, J. org. Chemistry 27, 1041 (1962); vgl. M. Demuynck u. I. Vialle, Bull. Soc. chim. France 1962, 2126.
[9] Y. Nomura u. Y. Takeuchi, Bull. chem. Soc. Japan 33, 1743 (1960).

[10] R. Mayer et al., unveröffentlichte Ergebnisse. Vgl. G. A. Berchtold, B. E. Edwards, E. Campagne u. M. Carmack, J. Amer. chem. Soc. 81, 3148 (1959); E. Campagne u. B. E. Edwards, J. org. Chemistry 27, 3760 (1962).

[11] Auch unter den von D. C. Sen. J. Indian chem. Soc. 13, 268 (1936), angegebenen Bedingungen entstehen nicht ausschließlich Enthiole, sondern auch geminale Dithiole; vgl. [10].

[12] O. H. Wheeler u. E. M. Levy, Canad. J. Chem. 37, 1727 (1959).

[13] R. Mayer u. J. Fabian, unveröffentlichte Ergebnisse.

Tabelle 2. Einfluß des basischen Katalysators auf die Reaktion von Monoketonen mit Schwefelwasserstoff in Dimethylformamid. Temperatur: 0 bis 20 °C; Reaktionszeit: 7 Std.

| Keton (0,5 Mol) | Katalysator (0,05 Mol) | Produkt | Ausb. [%] |
|-------------------------|------------------------|---------|-----------|
| Methyl-äthyl-keton | n-Butylamin | (1b) | 39 |
| | Morpholin | (1b) | 29 |
| | Triäthylamin | — | — |
| | Ammoniak | (1b) | 31 |
| | n-Butylamin | (1c) | 31 |
| | Morpholin | (1c) | 3 |
| Diäthyl-keton | Triäthylamin | — | — |
| | Ammoniak | (1b) | 23 |
| | n-Butylamin | (2d) | 20 |
| | Morpholin | — | — |
| | Triäthylamin | — | — |
| | Ammoniak | (2d) | 9 |
| Methyl-cyclohexyl-keton | Morpholin | (1e) | 72 |
| | Triäthylamin | — | — |
| | Ammoniak | (1e) | 20 |
| | Morpholin | (1f) | 83 |
| | Triäthylamin | (1f) | 11 |
| | Ammoniak | (1f) | 25 |
| Cyclopentanon | n-Butylamin | (2g) | 22 |
| | Morpholin | (2g) | 14 |
| | Triäthylamin | — | — |
| | Ammoniak | — | 13 |
| | n-Butylamin | (2h) | 12 |
| | Morpholin | — | — |
| Cyclohexanon | Triäthylamin | — | — |
| | Ammoniak | — | — |
| | n-Butylamin | (2g) | — |
| | Morpholin | (2g) | — |
| | Triäthylamin | — | — |
| | Ammoniak | — | — |
| Cycloheptanon | n-Butylamin | — | — |
| | Morpholin | — | — |
| | Triäthylamin | — | — |
| | Ammoniak | — | — |
| | n-Butylamin | — | — |
| | Morpholin | — | — |
| Acetophenon | Triäthylamin | — | — |
| | Ammoniak | — | — |
| | n-Butylamin | (2h) | — |
| | Morpholin | — | — |
| | Triäthylamin | — | — |
| | Ammoniak | — | — |
| Benzophenon | n-Butylamin | — | — |
| | Morpholin | — | — |
| | Triäthylamin | — | — |
| | Ammoniak | — | — |
| | n-Butylamin | — | — |
| | Morpholin | — | — |

proz. Ausbeute – das entsprechende Dithiol (1f). Diese Verhältnisse werden aus Tabelle 2 ersichtlich.

Obwohl einige Ketone auch ohne zusätzliche Lösungsmittel mit Schwefelwasserstoff zu geminalen Dithiolen reagieren, sind polare Lösungsmittel mit gutem Lösevermögen für H₂S besonders geeignet. Solche Lösungsmittel sind z. B. Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Methanol. Aus Tabelle 3 geht der Einfluß einiger Lösungsmittel auf die Reaktion von Methyläthylketon mit Schwefelwasserstoff hervor.

Tabelle 3. Einfluß des Lösungsmittels auf die Ausbeute an Dithiol (1b) aus Methyläthylketon (0,5 Mol) und H₂S in Gegenwart von Morpholin (0,05 Mol). Reaktionszeit: 7 Std.

| Lösungsmittel (100 ml) | Ausbeute (1b) [%] |
|------------------------------|-------------------|
| ohne | 15 |
| Dimethylformamid | 29 |
| Dimethylsulfoxid | 44 |
| Methanol | 11 |
| Äther | 7 |
| Wasser | Spuren |
| Glykol | Spuren |
| Petroläther | Spuren |
| Methylenchlorid | Spuren |
| Chloroform | Spuren |
| Äther/Dimethylformamid (1:1) | 34 |

Der Mechanismus dieser basenkatalysierten Dithiolsynthese ist derzeit noch unklar. Sicher erhöhen die N-Basen die Nucleophilie des Schwefelwasserstoffs, so daß die Addition an die polarisierte Carbonylgruppe erleichtert ist. Analog läßt sich übrigens auch Methylmercaptan mit Ketonen wie Aceton, Cyclopentanon und Cyclohexanon bei Gegenwart von Morpholin in Dimethylformamid zum Dimethylmer-

captol umsetzen [13]. Dies erklärt aber kaum die unterschiedliche Wirksamkeit der Basen bei den einzelnen Ketonen und die Tatsache, daß primäre Amine in der Regel besser katalysieren als sekundäre. Auch ist unverständlich, warum nur Cyclohexanon in Gegenwart von Triäthylamin mit Schwefelwasserstoff reagiert.

Da die Amine unterschiedlich wirken, zudem Enamine und Ketimine in Dithiole gespalten werden können, und anorganische Basen keine katalytische Wirkung zeigen, dürfte in einigen Fällen primär mit einer geminalen Hydroxy-amino-Verbindung zu rechnen sein, die im Folgeschritt durch SH-Ionen substituiert wird. Wir sind gegenwärtig dabei, diese komplizierten Verhältnisse zu klären.

Interessant ist die in einigen Fällen beobachtete Thioketon-Bildung (2). Zwar entstehen einige Thioketone erst sekundär während des Destillierens durch H₂S-Eliminierung aus den Dithiolen (1), doch ist noch nicht zu sagen, ob diese Bildungsweise allgemein gilt. Präparativ lassen sich monomere Thioketone aus den Dithiolen vorerst am besten durch thermische Zersetzung von Addukten gewinnen [2,3].

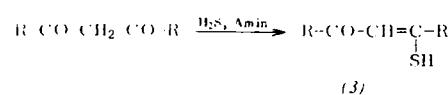
Basenkatalysierte Reaktion von Monoketonen mit H₂S:

Unter Eiskühlung leitet man in 0,5 Mol des Ketons, das in 100 ml eines polaren Lösungsmittels aufgenommen und mit 0,05 Mol des Aminkatalysators versetzt worden ist, während etwa 7 Std. einen kräftigen Schwefelwasserstoffstrom ein, gießt auf Eis, säuert mit verdünnter Salzsäure an und extrahiert zweimal mit Petroläther. Der Extrakt wird mit Wasser säurefrei gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne destilliert, wobei man den Druck so weit vermindert, daß der Siedepunkt des Produktes unter 100 °C liegt. Einzelheiten siehe Tabelle 1. Alle Operationen sollten unter einem Abzug durchgeführt werden, dessen Abluft und Abwasser chemisch zu reinigen sind.

Die IR-Spektren der geminalen Dithiole weisen charakteristische SH-Absorptionen bei 2555 cm⁻¹ auf.

Die basenkatalysierte Einwirkung an H₂S auf 1.3-Diketone

Während Monoketone nach dem oben Gesagten durch Schwefelwasserstoff entweder in Dithiole oder Thioketone übergeführt werden können, gehen 1.3-Diketone in Monothiodiketone des Typs (3) über. Die zweite Carbonylgruppe wird unter den Arbeitsbedingungen nicht angegriffen.



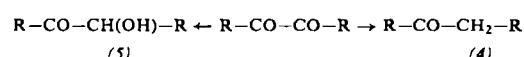
Im Gegensatz zu den unkonjugierten tiefroten Thioketonen sehen diese Verbindungen goldgelb aus. Der Geruch ist stechend, aber weniger durchdringend als der einfacher Thioketone. Mit Bleiacetat wird, wie bei anderen instabilen Mercaptoverbindungen, kein Bleisalz gebildet, vielmehr scheidet sich Bleisulfid ab. Die fehlende SH-Absorption in den IR-Spektren von (3) deutet auf eine starke Chelatisierung. In schwefelsaurer methanolischer Lösung geben Monothiodiketone (3) dunkelrote Mono-2,4-dinitrophenylhydrazone unter Erhalt der Mercaptogruppierung.

Basenkatalysierte Reaktion von Schwefelwasserstoff mit 1.3-Diketonen:

0,5 Mol des Diketons werden mit 0,05 Mol Morpholin versetzt. Dann leitet man in den Niederschlag einen kräftigen Schwefelwasserstoffstrom ein, wobei die Reaktionsmischung klar und intensiv gelb wird. Nach etwa 7 Std. ist die Umsetzung beendet. Man versetzt mit 100 ml Petroläther, wäscht mit verdünnter Salzsäure, sodann mit Wasser und destilliert nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei mindestens 1 Torr. Beispielsweise entsteht nach dieser Methode aus Acetylaceton das 2-Mercapto-2-penten-4-on in 24-proz. Ausbeute. 2,4-Dinitrophenylhydrazone: Fp = 167–168 °C (Zers.).

Die basenkatalysierte Reduktion von 1.2-Diketonen mit Schwefelwasserstoff

Überraschende präparative Erfolge, die auch von großem theoretischen Wert sein dürften, und beispielsweise Bedeutung für die Willgerodt-Reaktion haben, ergaben sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff unter Eiskühlung auf 1.2-Diketone in Methanol oder Dimethylformamid bei Gegenwart eines Aminkatalysators. Hier bilden sich keine geminalen Dithiole oder Thioketone, sondern unter Abscheidung von elementarem Schwefel wird eine der beiden Carbonylgruppen selektiv je nach den Bedingungen entweder zur Methylengruppe [Typ (4)] oder zum sekundären Alkohol [Typ (5)] reduziert. In fast allen Fällen verläuft die Umsetzung verblüffend einfach und quantitativ; die zweite Carbonylgruppe bleibt unangegriffen.



Beide Reduktionsstufen (4) und (5) sind unter den angegebenen Bedingungen als Endprodukte aufzufassen, da weder (5) in (4) zu überführen, noch (4) weiter zu reduzieren ist. Welches Endprodukt entsteht, wird weitgehend vom zugesetzten Amin und vom Lösungsmittel bestimmt. Am Beispiel des Benzils wird dies aus Tabelle 4 ersichtlich.

Tabelle 4. Produkte der Reduktion von Benzil mit Schwefelwasserstoff in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Amin.

| Amin | Lösungsmittel | | |
|-------------|---------------|-------------------|-----------|
| | Methanol | Dimethyl-formamid | ohne |
| Pyridin | (4) | (4) | (4) |
| Morpholin | (4) | (4) + (5) | (4) + (5) |
| Piperidin | (4) [*] | (5) [**] | (4) + (5) |
| Anilin | keine | (4) | keine |
| n-Butylamin | Umsetzung | Umsetzung | Umsetzung |
| | keine | keine | keine |
| ohne | Umsetzung | Umsetzung | Umsetzung |
| | keine | (4) | keine |
| | Umsetzung | Umsetzung | Umsetzung |

[*] Nach 7 Std. nur 33-proz. Umsetzung.

[**] Quantitative Umsetzung bereits nach 1 Std.

Ein Zusatz von Pyridin bewirkt in allen Fällen auch ohne Lösungsmittel eine quantitative Reduktion des 1.2-Diketons zum Monoketon (4). Dieses wird ebenfalls in

nahezu quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man mit Methanol/Morpholin oder mit Dimethylformamid/Anilin arbeitet. Methanol/Piperidin führt nach 7 Std. nur zu einem 33-proz. Umsatz. Ohne Aminzusatz oder bei Anwesenheit primärer Amine findet in methanolischer Lösung keine Reaktion statt.

Eigenartigerweise vermag Schwefelwasserstoff in sorgfältig gereinigtem Dimethylformamid das 1,2-Diketon ohne Aminzusatz quantitativ zum Monoketon (4) zu reduzieren, bei Gegenwart eines sekundären Amins aber nur zum Hydroxyketon (5).

Mit Piperidin ist die quantitative Reduktion zu (5) schon nach 1 Std. beendet; bei Gegenwart von Morpholin entsteht nach 4 Std. ein Gemisch der beiden Reduktionsprodukte (4) und (5). Ohne Lösungsmittel katalysieren nur Pyridin, Morpholin und Piperidin die Reduktion.

Reduktion von 1,2-Diketonen mit Schwefelwasserstoff:

In eine Lösung von 0,2 Mol des 1,2-Diketons und etwa 30 ml Amin in Methanol oder Dimethylformamid leitet man bis zu 4 Std. unter Eiskühlung Schwefelwasserstoff ein, wobei sich schon während des Einleitens elementarer Schwefel abscheidet. Dann wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, der sich absetzende Niederschlag abgesaugt, durch leichtes Erwärmen mit Methanol grob vom Schwefel getrennt und das in Methanol gelöste Reduktionsprodukt durch Umkristallisieren gereinigt. Beim Ansäuern anfallende flüssige Reduktionsprodukte werden ausgeäthert und nach dem Trocknen über Natriumsulfat destilliert.

Beispiele:

Benzoin aus Benzil: Reaktion in Piperidin/Dimethylformamid; einstündiges Einleiten von H₂S; Ausbeute quantitativ. Identifizierung durch Analyse, Mischschmelzpunkt, 2,4-Dinitrophenylhydrazone und Vergleich der IR-Spektren.

Desoxybenzoin aus Benzil: Reaktion in Pyridin/Methanol; vierständiges Einleiten von H₂S; Ausbeute quantitativ. Identifizierung wie oben.

Eingegangen am 7. Januar 1963 [A 287]

Analytisch-technische Untersuchungen

Permethylierung von oligomeren und polymeren Kohlenhydraten und quantitative Analyse der Spaltungsprodukte

VON PROF. DR. K. WALLENFELS [*] UND DR. G. BECHTLER,
CHEMISCHES LABORATORIUM DER UNIVERSITÄT FREIBURG i. BR.

UND VON PROF. DR. RICHARD KUHN, H. TRISCHMANN UND DR. H. EGGE
MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR MEDIZINISCHE FORSCHUNG, HEIDELBERG,
INSTITUT FÜR CHEMIE

Mit Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel und Methyljodid/Bariumoxyd oder Dimethylsulfat/Bariumhydroxyd als Methylierungsmittel lassen sich bei Mono-, Oligo- und Polysacchariden schnell hohe Methylierungsgrade erreichen. Je nach Struktur und Löslichkeit des Substrates gelingt die Permethylierung in einem Arbeitsgang oder erst nach Wiederholung desselben. Es werden Vorschriften für die Permethylierung verschiedener Kohlenhydrate angegeben. – Die nach einer Methanolyse erhaltenen Methylglykoside werden gaschromatographisch getrennt und quantitativ bestimmt. In diesem Zusammenhang wird die Herstellung von Trennsäulen mit minimaler Retention beschrieben. Für das Pullulan wird die Konstitution einer vollständig linearen, α -1 → 6-verknüpften Poly-maltotriose bewiesen. In einem Anhang wird über die gaschromatographische Identifizierung von Methyläthern des Glucosamins und Galaktosamins berichtet.

Einleitung

Die Struktur eines aus wenigen oder vielen Monosaccharid-Einheiten aufgebauten Kohlenhydrat-Moleküls ist bestimmt durch:

1. die Natur der Monomeren,
2. die Konfiguration der glykosidischen Bindungen,
3. die Stellung der C-Atome, zu denen die glykosidischen Bindungen führen,

4. das Molekulargewicht,
5. die topographische Verteilung verschiedener Bindungstypen bei Makromolekülen.

Auch wenn ein Polysaccharid nur aus Monomeren einer Art besteht, bereitet die Aufklärung der Verteilung verschiedener Bindungsarten im Molekül viel größere Schwierigkeiten als bei einem Eiweißmolekül mit 20 oder mehr verschiedenartigen Bausteinen. So kommt es, daß die vollständige Formulierung der Struktur z. B. eines Glykogenmoleküls noch nicht möglich ist. Die Schwierigkeit besteht darin, die Sequenz der Bindungstypen (1 → 4- und 1 → 6-Bindungen) sowie Art und Zahl

[*] 3. Mitteilung über Untersuchungen an Pullulan. 2. Mitteilung: H. Bender u. K. Wallenfels, Biochem. Z. 334, 79 (1961).