

### β-Phenyl-oxindol.

35 g Mandelsäure-anilid<sup>35)</sup> werden mit 175 ccm konz. Schwefelsäure übergossen. Es tritt bei Zimmertemperatur bald Lösung ein. Nach 3—5 Stdn. gießt man die schwach braune Flüssigkeit auf Eis, nimmt die ausfallenden weißen Flocken mit Äther auf, trocknet die Äther-Lösung mit Chlorcalcium und verdampft den Äther. Es hinterbleiben 12—14 g Substanz, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 185—187° schmelzen.

0.1198 g Sbst.: 0.3508 g CO<sub>2</sub>, 0.0548 g H<sub>2</sub>O. — 0.1140 g Sbst.: 6.6 ccm trockner N (13°, 752 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON (209.2). Ber. C 80.38, H 5.30, N 6.70. Gef. C 79.89, H 5.11, N 6.83.

Farblose, würfelige Krystalle, schwerlöslich in kaltem Alkohol, Benzol, Äther. Beim Erwärmen mit methylalkoholischem Kali gehen sie in Lösung, die Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar und wird durch Säuren gefällt.

### 5-Methyl-3-phenyl-oxindol.

10 g Mandelsäure-*p*-toluid<sup>36)</sup> werden mit 50 ccm konz. Schwefelsäure 4 Stdn. stehen gelassen und dann die schwach hellbraune Lösung auf Eis gegossen. Am andern Morgen saugt man ab, wäscht die Fällung durch Verreiben mit Wasser gut aus und trocknet im Vakuum; Ausbeute quantitativ. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Benzol.

0.1107 g Sbst.: 0.3172 g CO<sub>2</sub>, 0.0595 g H<sub>2</sub>O. — 0.1198 g Sbst.: 6.9 ccm trockner N (12°, 722 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON (223.2). Ber. C 80.69, H 5.87, N 6.28. Gef. C 80.63, H 6.1, N 6.55.

Schneeweiße, kleine Krystalle vom Schmp. 211°, die in Alkohol, Eisessig, Benzol gut, in Wasser nicht löslich sind.

## 49. Olof Svanberg und Karl O. Josephson: Über α- und β-Formen einiger Monosaccharide.

(Eingegangen am 14. November 1923.)

Nach dem neuerdings veröffentlichten gemeinsamen Vorschlage von A. Wohl und K. Freudenberg »Über die Bezeichnung sterischer Reihen« braucht man nicht länger im Unklaren zu sein, wie die Wahl über die Einreihung eines Zuckers in der *d*- oder *l*-Reihe zu treffen ist. Dagegen scheint uns noch etwas Willkür betreffs der Frage vorhanden zu sein, welche Form eines der *d*- oder *l*-Reihe zugehörigen Zuckers, welcher Mutarotation zeigt, als α- oder als β-Zucker bezeichnet werden soll, und zwar sind wir auf zwei voneinander völlig verschiedenen Wegen zu dieser Auffassung gekommen.

Bisher wurden zu dieser Charakterisierung der verschiedenen Formen eines Zuckers fast ausschließlich die von Hudson aufgestellten Regeln über die Relation zwischen optischer Drehung und Konfiguration benutzt. Dieser Weg zu der vorliegenden Charakterisierung scheint uns wegen ihrer hypothetischen Natur nicht völlig einwandfrei.

Nach den vorwiegend von Böeseken studierten Erscheinungen der gesteigerten oder verkleinerten elektrischen Leitfähigkeit einer Borsäure-

<sup>35)</sup> C. A. Bischoff und P. Walden, A. 279, 123 [1894].

<sup>36)</sup> A. 279, 126 [1894].

<sup>1)</sup> B. 56, 309 [1923].

Lösung kurz nach Zusatz eines der beiden Formen eines Zuckers ist man doch zu einem anderen und zwar experimentellen Ausgangspunkt zur Beantwortung der vorliegenden Frage, welche Formen der verschiedenen Zucker als  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Zucker bezeichnet werden sollen, gekommen. Wenn auch die Schlußfolgerungen aus diesen Versuchen diskutiert werden können<sup>2)</sup>, so ist doch durch die vorliegende Erscheinung eine experimentelle Scheidung der Zuckerformen nach einem und demselben Teilungsprinzip wenigstens teilweise ermöglicht worden.

Für die meisten Zucker sind indessen noch keine Versuche der erwähnten Art angestellt worden, und es scheint uns deshalb berechtigt, auf zwei weitere Erscheinungen hinzuweisen, welche in der Diskussion der geeignetsten Formelbilder der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen der Monosaccharide berücksichtigt werden sollen.

Die eine Erscheinung besteht in den verschiedenen Affinitäten der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen der Monosaccharide zu einem und demselben kohlenhydrat-spaltenden Enzym und zwar der Saccharase.

Nach den Versuchen von Kuhn<sup>3)</sup> sind die Affinitäten zwischen der von ihm untersuchten Saccharase und den verschiedenen Formen der *d*-Glucose von völlig verschiedenen Größenordnungen, und zwar sollte nur die  $\beta$ -Form der *d*-Glucose eine meßbare Affinität zu der Hefen-Saccharase besitzen. Allerdings ist dieser Befund Kuhns durch Versuche von Euler und Josephson<sup>4)</sup> nicht völlig bestätigt worden. Die von den letztgenannten Verfassern untersuchte Saccharase (aus Stockholmer H-Hefe dargestellt) zeigte nämlich auch zur  $\alpha$ -Glucose eine Affinität, die sich nur ganz unbedeutend schwächer als die Affinität zur  $\beta$ -Glucose erwies.

Bei Erweiterung der Untersuchungen auf andere Monosaccharide wurde von Euler und Josephson gefunden, daß bei der *d*-Xylose, welche Pentose bekanntlich in konfigurativer Hinsicht mit der *d*-Glucose übereinstimmt, beide Formen meßbare Affinitäten zu der untersuchten Saccharase besaßen. Während aber bei der Glucose die  $\alpha$ -Form eine etwas schwächere Affinität zu der Saccharase als die  $\beta$ -Form besaß, lagen bei der Xylose die Verhältnisse umgekehrt. Die frisch gelöste Form dieses Zuckers zeigte nämlich eine deutlich stärkere Affinität zu der Saccharase als die in der Lösung vorhandene Gleichgewichtsform, die wohl hauptsächlich als eine Mischung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen aufgefaßt werden muß.

In ihrem Verhalten gegen Saccharase besteht somit bei Glucose und Xylose eine deutliche Verschiedenheit der beiden Formen der Zucker. Die  $\alpha$ -Form des einen Zuckers stimmt in ihrer erwähnten Eigenschaft am besten mit der  $\beta$ -Form des anderen Zuckers überein.

Bei den anderen untereinander bezüglich der Konfiguration ähnlichen Zuckern, die untersucht worden sind, nämlich Galaktose und Arabinose, zeigte sich, daß von beiden Zuckern die sog.  $\alpha$ -Form eine im Verhältnis zu der Affinität der  $\beta$ -Form nur kleine Affinität zu der Saccharase besaß. Bei der Galaktose und Arabinose läßt sich also das gefundene enzymatische Verhalten mit der nach Hudsons Regel ausgeführten Scheidung der beiden Formen in Einklang bringen.

Die andere Erscheinung, auf welche wir in diesem Zusammenhang hinweisen wollten, ist die, daß von verschiedenen Monosacchariden in einigen Fällen die stärker rechtsdrehende Form (also nach Hudson die  $\alpha$ -Form) nicht bzw. nur sehr langsam in Aceton-

<sup>2)</sup> Siehe Armstrong, The simple Carbohydrates and the Glucosides, 3. Edit., 1919, S. 19.

<sup>3)</sup> H. 127, 234 [1923].      <sup>4)</sup> H., im Druck.

Verbindungen übergeführt werden kann, während in anderen (und zwar bei den Pentosen) der bisher als  $\alpha$ -Form bezeichnete Zucker leicht direkt acetonisierbar ist. In den Fällen, wo die Acetonisierung der  $\alpha$ -Zucker nur äußerst langsam verläuft, ist indessen der  $\beta$ -Zucker der Acetonisierung leicht zugänglich. Da die Acetonisierung in allen untersuchten Fällen zuerst an den zwei ersten C-Atomen eines Zuckers erfolgt, so liegt die Vermutung nahe, daß diejenigen Formen der Zuckerarten, welche direkt acetonisiert werden, betreffend ihren zwei ersten C-Atomen übereinstimmende Konfiguration besitzen und also eine übereinstimmende Bezeichnung als  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Zucker verdienen.

$\alpha$ -Glucose wird von Aceton-Salzsäure nicht angegriffen,  $\beta$ -Glucose wird indessen, in dieser Weise behandelt, in Mono- und Di-aceton-glucose übergeführt<sup>5) 6) 7)</sup>. Von der entsprechenden Pentose, Xylose, wird der bisher als  $\alpha$ -Zucker bezeichnete durch Aceton-Salzsäure oder Aceton-Schwefelsäure leicht in Mono- und Di-aceton-Verbindung verwandelt.  $\alpha$ -D-Galaktose läßt sich, wie neuerdings Freudenberg und Nixon<sup>8)</sup> festgestellt haben, sowohl von Aceton-Salzsäure wie Aceton-Schwefelsäure acetonisieren, aber die Reaktion erfolgt sehr langsam und unvollständig, während  $\beta$ -Galaktose etwa 20-mal schneller und zwar quantitativ unter Bildung ihrer Di-aceton-Verbindung reagiert<sup>9)</sup>. Auch hier wird indessen die entsprechende Pentose, die Arabinose, in  $\alpha$ -Form schnell und vollständig acetonisiert.

Was die Übereinstimmung der Resultate betrifft, so finden wir zunächst, daß nur für das Paar Glucose-Xylose das Studium der beiden Erscheinungsgebiete eine Ähnlichkeit der Schlußfolgerungen erlaubt. Zu einem umfassenden Vorschlag über die Bezeichnung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen der Zucker sind unsere Versuchsergebnisse also noch ungenügend und müssen mit weiteren Studien, besonders an den  $\beta$ -Formen der Pentosen, ergänzt werden, um so mehr, als besonders bei diesen Zuckern unsere Anschauungen über die Lage der Sauerstoffbrücke noch ziemlich mangelhaft sind.

### 50. H. v. Euler und K. Josephson: Saccharase (III.).

[Aus d. Biochem. Laboratorium d. Universität Stockholm.]

(Eingegangen am 1. Dezember 1923.)

In den vorhergehenden Mitteilungen über das Enzym Saccharase<sup>1) 2) 3)</sup> haben wir Versuche beschrieben, welche eine Orientierung über die chemische Zusammensetzung des Saccharase-Komplexes bezweckten, wie er in den reinsten damals erhaltenen Präparaten vorlag. Die Reinheitsgrade der Präparate waren durch die If-Werte 100—220 gekennzeichnet. In einer späteren Mitteilung<sup>4)</sup> über die Bezeichnungsweise der Aktivität der Enzyme hatten wir vorgeschlagen, zwecks genauere Umrechnung des Minuten-Wertes in den If-Wert zur Berechnung des letzteren die Inversionskonstante bei Spaltung auf 75.75%<sub>0</sub> (Drehung 0°) anzuwenden. Auf diese Weise berechnet, hatte unser früher beschriebenes Präparat XIIa AKA den Wert If<sup>0</sup> = 238, während früher If = 220 angegeben worden war.

<sup>5)</sup> E. Fischer, B. 28, 1145 [1895].

<sup>6)</sup> E. Fischer u. Rund, B. 49, 83 [1916].

<sup>7)</sup> Irvine u. Macdonald, Soc. 107, 1701 [1915].      <sup>8)</sup> B. 56, 2119 [1923].

<sup>9)</sup> Svanberg und W. Bergman, Arkiv för Kemi 9, 3 [1924].

<sup>1)</sup> B. 56, 446 [1923].      <sup>2)</sup> B. 56, 453 [1923].      <sup>3)</sup> B. 56, 1097 [1923].

<sup>4)</sup> B. 56, 1749 [1923].