

475. R. Schreyer:

Über die Citronensäure-Bildung aus Glykonsäure durch Aspergillus.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Bakteriolog.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1925.)

In Ergänzung der Arbeiten von Falck und Kapur¹⁾ sowie Bernhauer²⁾ habe ich mit Hilfe eines hellfarbigen Aspergillus (*Aspergillus fumigatus*) der hiesigen mykologischen Sammlung aus Glykonsäure Citronensäure darzustellen versucht. Es gelang mir nicht mit 10-proz., wohl aber mit 15-proz. Ca-Glykonat-Lösungen. Während erstere Versuche noch nach 4 Wochen auch äußerlich unverändert aussahen, konnte ich bei letzteren nach 10 Tagen bereits deutliche Tricalciumcitrat-Abscheidungen an Glaswandung und Pilzdecke wahrnehmen. Nach 4 Wochen wurden diese Versuche abgebrochen. Die gesamte von der Pilzdecke befreite Lösung nebst Salz-Ausscheidung wurde gekocht und filtriert. Im Filtrat wurde qualitativ mit Ammoniumoxalat auf gelöste Ca-Salze geprüft. Der Rückstand wurde in verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert, das gefällte Ca-Oxalat abfiltriert, getrocknet und gewogen. Im Filtrat fiel beim Kochen das Tricalciumcitrat aus. Mikroskopisch zeigte es die typischen, in Rosetten angeordneten Nadeln, und mit Denigès-Lösung fiel aceton-dicarbonsaures Quecksilber + Mercurisulfat aus.

Drei Versuche, bestehend aus je 50 ccm H₂O + 7.5 g Ca-Glykonat („Kahlbaum“), unter fertige Pilzdecken gebracht, lieferten mir nach 4 Wochen (bei ± 23°) folgende Ergebnisse:

1. 1.43 g Tricalciumcitrat (= 19.0% des Ca-Glykonats), 0.3 g Ca-Oxalat, Spuren Ca-Glykonat. — 2. 1.36 g Tricalciumcitrat (= 18.1% des Ca-Glykonats), 0.5 g Ca-Oxalat, Spuren Ca-Glykonat. — 3. 1.49 g Tricalciumcitrat (= 20.0% des Ca-Glykonats), 0.2 g Ca-Oxalat, Spuren Ca-Glykonat.

476. M. Bergmann:

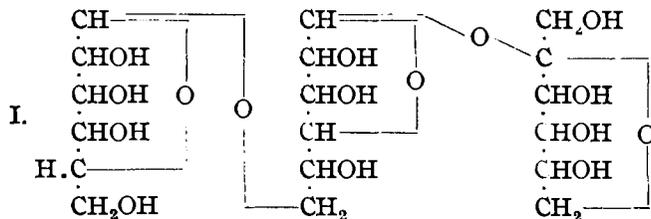
Bemerkungen zur Nomenklatur von Polysacchariden.

(Eingegangen am 26. September 1925.)

Die Spannweite glucosidischer Sauerstoff-Brücken, welche zwei Kohlenstoffatome derselben Monose verbinden, drückt man heute vielfach durch zwei in gebrochene Klammern gesetzte Ziffern, die Stellenziffern der beteiligten Kohlenstoffatome, aus, z. B. Methylglucosid(1.4) oder Methylglucosid(1.2). Bei solchen Anhydriden von Zuckern und Polysacchariden, die in einem Monose-Rest zwei Sauerstoff-Brücken enthalten, kann man zwei Zahlenpaare, jedes in eckige Klammern gesetzt, anführen; z. B. läßt sich die übliche Formel des Lävoglucosans durch Glucosan <1.4>(1.6) wiedergeben, oder das früher¹⁾ formulierte Anhydrid einer Glucosido-mannose wäre Glucosido(1.4)-mannosan(1.2) <1.4>²⁾.

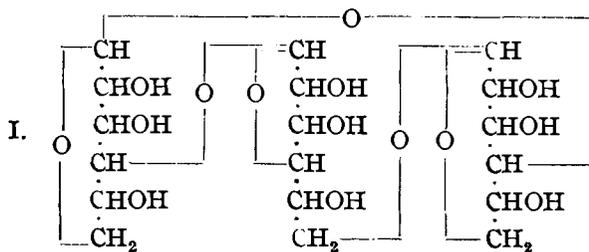
¹⁾ B. 57, 915 [1924]. ²⁾ Bio. Z. 153, 517 [1924].¹⁾ B. 54, 1567 [1921].²⁾ Die gebrochenen Klammern werden zweckmäßig, wie dies schon B. 54, 2150 (Anm.) [1921] geschehen ist, ohne Trennungsstrich dem Zucker-Rest direkt angehängt, auf den sie sich beziehen, von einem anderen Zucker-Rest aber durch einen Strich getrennt.

Schwerfälligkeiten entstehen aber aus der Häufung von Ziffern, sobald man die Haftstelle des einen Spaltzuckers im anderen Spaltzucker ebenfalls in Zahlen ausdrücken will. Namen wie 5-Glucosido(1.4)-mannosan(1.2)(1.4) oder Glucosido(1.4)-5-mannosan(1.2)(1.4)³⁾ für das eben erwähnte Disaccharid-anhydrid würden sich nicht gerade durch leichte Verständlichkeit auszeichnen. Und sehr groß werden die Schwierigkeiten, wenn man zu verzweigten Polysacchariden oder komplizierteren Polysaccharid-anhydriden übergeht. Die unten angegebene Formulierung der Raffinose (I) oder das unter II wiedergegebene Trihexosan lassen sich nach diesem Prinzip nicht mehr eindeutig wiedergeben.

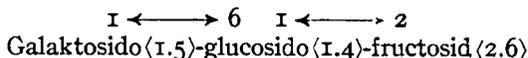


Ich schlage darum für jene Sauerstoff-Brücken, welche zwei Zucker-Reste verbinden, eine andere, einfache Symbolik vor:

Sauerstoff-Brücken, die aus einem Spaltzucker eines Polysaccharides nach einem anderen Spaltzucker hinüberreichen, werden bei der Strukturbezeichnung des Polysaccharids durch einen zweiseitigen Pfeil: \longleftrightarrow angedeutet, der über dem Namen des Polysaccharids oder im Bedarfsfalle auch darunter angebracht wird. Man führt dabei den Pfeil nach beiden Seiten so weit fort, daß er bis zu den Namen derjenigen beiden Spaltzucker reicht,



von welchen die Sauerstoff-Brücke ihren Ausgang nimmt. Durch je eine vor und hinter den Pfeil gesetzte Ziffer drückt man die Substitutionsstelle der Sauerstoff-Brücke in den beiden Spaltzuckern aus. Es läßt sich auf diese Weise z. B. die von Haworth, Hirst und Ruell⁴⁾ gegebene ausführliche Strukturformel der Raffinose (I) durch das einfache Symbol:

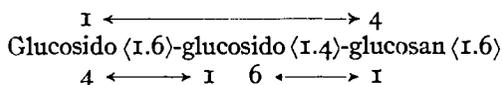


³⁾ Über die zweckmäßigere Unterbringung der Substitutionsziffer vor dem substituierten (Pringsheim, Polysaccharide, 2. Aufl., S. 17) oder dem substituierenden (Bergmann, B. 54, 1567 [1921]; A. 434, 84 [1924]) Spaltzucker wurden verschiedene Meinungen geäußert. Neuerdings hat sich aber Hr. Pringsheim meinem Verfahren der Bezeichnung angeschlossen (Pringsheim, Zuckerchemie, S. 278).

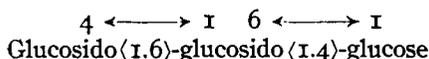
⁴⁾ Soc. 123, 3127 [1924] (C. 1924, I 1509).

wiedergeben. Will man dabei auch den räumlichen Verhältnissen Rechnung tragen, so sind die notwendigen α - und β -, *d*- und *l*-Zeichen unschwer einzufügen.

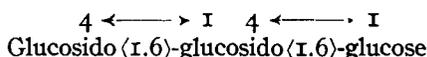
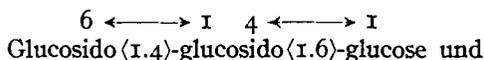
Für das Trisaccharid-anhydrid (II) der obigen Struktur, die für ein Umwandlungsprodukt der Stärke diskutiert worden ist⁵⁾, ergibt sich das einfache Symbol:



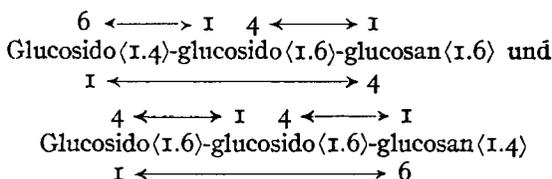
Die oben gegebene ausführliche Strukturformel deutet durch die Reihenfolge der drei einzelnen Zucker an, daß man das Anhydrid von einem Trisaccharid



durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser abgeleitet denken kann. Man könnte aber natürlich in der ausführlichen Strukturformel auch den ersten Glucose $\langle 1.6 \rangle$ -Rest an die letzte Stelle setzen oder auch mit dem letzten Glucose $\langle 1.6 \rangle$ -Rest beginnen und dann den ersten Glucose $\langle 1.6 \rangle$ -Rest und den Glucose $\langle 1.4 \rangle$ -Rest folgen lassen⁶⁾, um anzudeuten, daß dasselbe Anhydrid durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser auch aus den Trisacchariden



abgeleitet werden kann. Dementsprechend wären in der neuen Ausdrucksweise für dasselbe Trisaccharid-anhydrid auch die Symbole:



möglich. Gerade bei solchen Umformungen und Vergleichen macht sich die größere Anschaulichkeit unserer Symbole gegenüber den schwerfälligen Strukturformeln mit ihrem großen Raumanspruch angenehm bemerkbar⁷⁾.

Naturgemäß wird man die Pfeile im Interesse der Raum-Ersparnis auch nur in solchen Fällen anwenden, in welchen ohne ihre Benutzung keine klare und gut verständliche Beschreibung möglich ist. Bei der Trehalose und ihren Verwandten sagt z. B. schon der Name Glucosido-glucosid, daß beide Teilzucker durch ihre glucosidische Gruppe verknüpft sind. Der Name

⁵⁾ B. 57, 1589 [1924].

⁶⁾ Im Interesse der Raum-Ersparnis verzichte ich auf die Wiedergabe dieser beiden für denselben Stoff möglichen Varianten der ausführlichen Strukturformel.

⁷⁾ Das hier vorgeschlagene Nomenklatur-Prinzip ist übrigens von Hrn. Pringsheim, dem ich dasselbe zur Kenntnis brachte, bereits in seiner „Zuckerchemie“ verwendet worden.

Glucosido(1.4)-fructosid(2.6) wäre also wohl ein hinreichender Ausdruck für die heute gültige Struktur des Rohrzuckers.

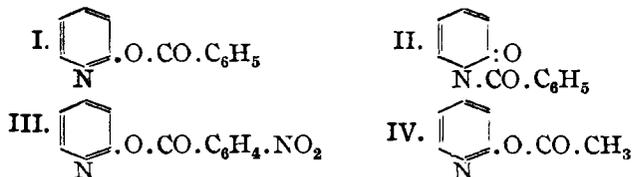
Zu der oben benutzten Bezeichnung Glucosido-glucosan für das Anhydrid $C_{12}H_{20}O_{10}$ eines Disaccharids $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist noch zu sagen, daß mir für alle Anhydride, die aus einem Saccharid durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser unter Beteiligung der Carbonyl- bzw. Lactolgruppe⁶⁾ abzuleiten sind, die Endung „osan“ (zusammenggezogen aus Ose-Anhydrid) die zweckmäßigste erscheint. Dagegen sollte die Bezeichnung Anhydro-zucker, z. B. Anhydro-glucose, bei solchen Zucker-Derivaten zur Anwendung kommen, welche die Carbonyl- bzw. Lactolgruppe noch unverseht enthalten.

477. A. E. Tschitschibabin und P. G. Szokow: Über die Acylierung des α -Oxy-pyridins.

(Eingegangen am 21. Oktober 1925.)

Als Resultat seiner Untersuchungen über die Acylierung von α - und γ -Oxy-pyridinen ist H. Meyer¹⁾ zur Überzeugung gelangt, daß acylierte Derivate der α - und γ -Oxy-pyridone äußerst unbeständig und einige von ihnen, insbesondere die Acetylprodukte, überhaupt nicht existenzfähig sind. Diese und andere anomale Eigenschaften der α - und γ -Pyridone erklärt H. Meyer durch die Annahme, daß diesen Verbindungen keine bestimmte Konstitution zukommt, im besonderen, daß ein Wasserstoffatom hier nicht durch eine N- oder O-Valenz gebunden sei, sondern eine extraradikale Stellung in der Bindungssphäre beider Atome besetze. Wird das H-Atom der (N, O)H-Gruppe substituiert, so soll das entsprechende Derivat je nach dem Charakter der Substituenten entweder ausgesprochene Affinität zum N oder zum O aufweisen, d. h. ein Sauerstoff- oder ein Stickstoffderivat sein; ist keine überwiegende Affinität zu einem der beiden Atome vorhanden, so kann nach H. Meyer die Substitution vollständig ausbleiben oder ein Gemisch beider möglichen Derivate entstehen.

Die Untersuchung von Tschitschibabin und O. Oparina²⁾ zeigte aber schon, daß Benzoylierungsversuche des α -Pyridons unter den verschiedensten Bedingungen immer zur Bildung des bei 42° schmelzenden Benzoyl-derivats des α -Pyridons führen, dessen basische Eigenschaften beweisen, daß es unzweifelhaft von den beiden möglichen Strukturformeln I und II die Struktur I besitzt.



Ganz analog haben wir jetzt durch die Einwirkung von *p*-Nitrobenzoylchlorid auf das α -Pyridon das entsprechende *O-p*-Nitro-

⁶⁾ Wegen der Bezeichnung „Lactol“ vergl. B. Helferich und F. A. Fries, B. 58, 1246 [1925].

¹⁾ M. 26, 1303—1310 und 1311—1330 [1905].

²⁾ Ж. 54, 153 [1925].