

160. Géza Zemplén: Abbau der reduzierenden Biosen, V.: Konstitutions-Ermittlung der Melibiose und der Raffinose.

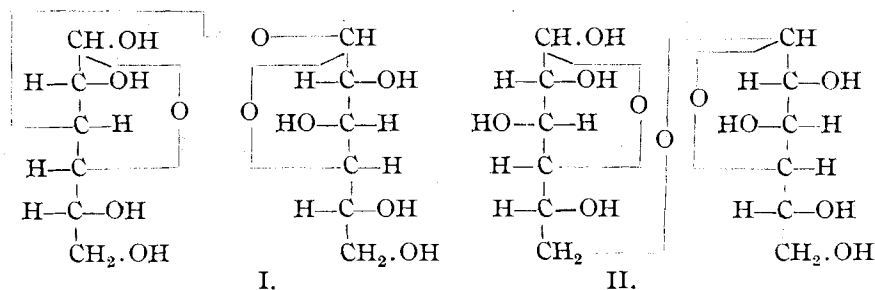
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 21. Februar 1927.)

Die Melibiose erreichte eine hervorragende Stellung in der Biose-Reihe dadurch, daß es schon vor 25 Jahren Emil Fischer und Armstrong¹⁾ gelang, durch Wechselwirkung von Aceto-bromgalaktose, Glykose und Natriumäthylat in wäßrig-alkoholischer Lösung, nach Verseifung und daran anschließender Vergärung der überschüssigen Monosen, aus dem Reaktionsprodukt ein Phenylsazon zu isolieren, das dem Melibiosazon sehr ähnlich war und bei der Spaltung ein Oson lieferte, das gegen Fermente dasselbe Verhalten wie Melibioson zeigte. Trotz dieser großen Ähnlichkeit in den Eigenschaften stellte es sich aber bei unlängst ausgeführten Untersuchungen von Schlubach und Rauchenberger²⁾ heraus, daß bei der obenerwähnten Synthese nicht die Melibiose, sondern wahrscheinlich die Lactose entsteht.

Vor einigen Monaten glückte es dann A. Pictet und H. Vogel³⁾, tatsächlich die Melibiose durch Synthese zu gewinnen, indem sie ein Gemisch aus Diglykosan und Digalaktosan in Gegenwart von Zinkchlorid unter vermindertem Druck zur Reaktion brachten. Unter den Produkten der Einwirkung von Salzsäure in der Kälte auf obiges Reaktionsgemisch gelang es den beiden Forschern, durch Fraktionieren mit Alkohol Krystalle zu gewinnen, die mit der Melibiose identisch waren. Diese Synthese ist recht interessant, sie erlaubt aber keine Rückschlüsse auf die Konstitution der Melibiose, da man weder die Konstitution der Ausgangsmaterialien, noch die Verknüpfungsstelle der miteinander in Verbindung tretenden Galaktose- und Glykose-Moleküle kennt.

Versuche zur Konstitutions-Ermittlung der Melibiose sind auch von englischen Forschern angestellt worden. In derselben Arbeit, in welcher Haworth und Leitch⁴⁾ die Konstitution des Milchzuckers behandeln, diskutieren sie die Konstitutions-Möglichkeiten der Melibiose ebenfalls mit dem Resultat, daß diese Biose wahrscheinlich eine Galaktosido-3-glykose (I) oder eine Galaktosido-6-glykose (II) darstellt.



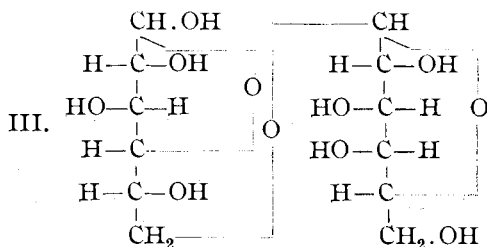
¹⁾ Emil Fischer und E. F. Armstrong, B. **35**, 3144 [1902].

²⁾ H. H. Schlubach und W. Rauchenberger, B. **58**, 1184 [1925], **59**, 2102 [1926]. ³⁾ Amé Pictet und Hans Vogel, Helv. chim. Acta **9**, 806 [1926].

⁴⁾ W. N. Haworth und G. C. Leitch, Journ. chem. Soc. London **113**, 189 [1918].

Symbol I steht in Widerspruch zu einer Untersuchung von Neuberger⁵⁾, der die durch Brom-Oxydation aus Melibiose gewonnene Melibionsäure in Form ihres Kupfersalzes der Elektrolyse unterwarf und aus dem Reaktionsgemisch, allerdings in überaus kleinen Mengen, ein kristallisiertes *p*-Nitrophenyl-osazon isolierte, das die Zusammensetzung eines Galakto-arabinose-*p*-Nitrophenyl-osazons zeigte.

Das Symbol II glaubten die englischen Forscher in einer später ausgeführten experimentellen Untersuchung⁶⁾ beweisen zu können, in welcher sie zeigten, daß die elfmal methylierte Raffinose bei der Hydrolyse 1.3.4.5-Tetramethyl- γ -fructose, 2.3.5-Trimethyl-glykose und 2.3.4.6-Tetramethyl-galaktose liefert.



Im Vergleich zu Symbol II ändert sich dann die Konstitution nur in dem Sinne, daß die Lage der Brücke amylenoxydisch, statt butylenoxydisch angenommen wird (III).

Der Konstitutions-Beweis gründet sich hauptsächlich auf dem Nachweis, daß die Trimethyl-glykose, welche bei der Hydrolyse der elfmal methylierten Raffinose entsteht, mit der aus Oktamethyl-gentiobiose oder Oktamethyl-maltose durch Hydrolyse erhaltenen Trimethyl-glykose identisch sein soll. Da sich aber unlängst herausgestellt hat⁷⁾, daß die Identifizierung der Trimethyl-glykose aus Oktamethyl-maltose irrtümlich ausgeführt war, so ist es wahrscheinlich, daß bei der Melibiose bzw. Raffinose derselbe Fehler unterlaufen ist.

In neuester Zeit hat Helferich⁸⁾ eine schöne Synthese der Galaktosido- β -6-glykose (III) durchgeführt. Da diese Verbindung mit der Melibiose durchaus nicht identisch ist, so wird damit gleichzeitig ein experimenteller Beweis gegen die 1.6-Verknüpfungsstelle der Galaktose und Glykose in der Melibiose erbracht. Die Grundlage dieses Gedankenganges ist, wie Helferich schon hervorhebt, die Annahme, daß bei der Synthese keine Umlagerung im Galaktose-Teil vor sich geht.

In einer späteren Arbeit beweisen die englischen Forscher⁹⁾ dann, daß die Oktamethyl-maltose bei der Hydrolyse dieselbe Trimethyl-glykose liefert, wie die Oktamethyl-cellobiose; demnach muß die Maltose ebenfalls eine 1-Glykosido-4-glykose sein. Falls man diesen Gedankengang auf die Melibiose ausdehnt, so müßten dann Melibiose und Milchzucker dieselbe Konstitution besitzen, da ja für den Milchzucker die Konstitution einer 1-Galaktosido-4-glykose festgelegt ist¹⁰⁾. Dieser Schluß wäre jedoch nur dann denkbar, wenn man annimmt, daß Unterschiede im Galaktose-Komplex der beiden Biosen vorhanden sind, was wiederum wenig wahrscheinlich ist.

⁵⁾ C. Neuberger, L. Scott und S. Jachmann, Biochem. Ztschr. **24**, 164 [1910].

⁶⁾ W. N. Haworth, E. L. Hirst und D. A. Ruell, Journ. chem. Soc. London **123**, 3125 [1923].

⁷⁾ J. C. Irvine und J. M. A. Black, Journ. chem. Soc. London **129**, 862 [1926].

⁸⁾ B. Helferich und H. Rauch, B. **59**, 2655 [1926].

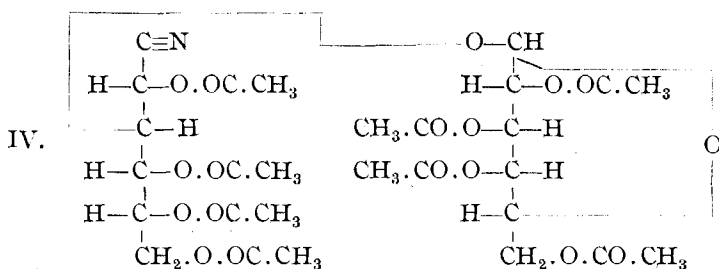
⁹⁾ W. N. Haworth und St. Peat, Journ. chem. Soc. London **129**, 3094 [1926].

¹⁰⁾ Géza Zemplén, B. **59**, 2402 [1926].

Da die Melibiose zur Osazon-Bildung befähigt ist, scheiden außerdem die Verknüpfungsstellen 1 und 2 der Glykose-Komponente aus, und so bleibt für die Diskussion nur noch Kohlenstoffatom 5 übrig. Aller Wahrscheinlichkeit nach beteiligt sich aber dieses Kohlenstoffatom an der amylenoxydischen Brückenbildung.

Faßt man das Obengesagte zusammen, so sind die bisherigen Resultate der Konstitutions-Bestimmung der Melibiose nichts weiter als Widersprüche, und daraus erhellt die Notwendigkeit, die Konstitutions-Erforschung nunmehr auf eine andere Grundlage zu stellen, um so mehr, als die Konstitutions-Ermittlung der Melibiose uns den Schlüssel zur Aufklärung der Raffinose ebenfalls in die Hände gibt.

Ich unternahm es deshalb, einen Abbau der Melibiose auszuführen, und zwar auf einem ähnlichen Wege, wie er schon bei der Cellobiose und bei dem Milchzucker mit Erfolg beschritten worden ist.

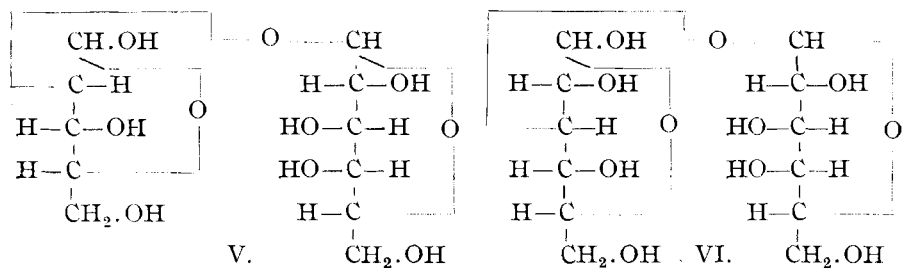


Die durch Vergärung mit Oberhefe aus Raffinose gewonnenen und gereinigten Melibiose-Sirupe wurden mit einer alkohol. Lösung von freiem Hydroxylamin in Melibiose-oxim übergeführt. Dieses unterscheidet sich von den bisher beschriebenen Biose-oximen vorteilhaft durch seine Krystallisations-Fähigkeit. Es läßt sich deshalb gut reinigen. Trotz dieser guten Eigenschaften kann man bei der weiteren Umwandlung des Oxims in das Nitril das acetylierte Nitril (IV) nicht krystallisiert erhalten, sondern, ähnlich wie im Fall des Milchzuckers, nur in Form einer Substanz, die, aus den Nitril-Bestimmungen berechnet, wechselnde Mengen, meist rund 63%, Oktaacetyl-melibionsäurenitril enthält. Auch durch mehrmalige systematische Fraktionierung, die mit großen Verlusten an Substanz verbunden ist, läßt sich der Nitril-Gehalt nur auf etwas über 70% erhöhen; deshalb versuchte ich den Abbau mit den 63-proz. Präparaten. Dieser Abbau gelingt unter den unten näher angegebenen Bedingungen und führt zu einem Gemisch, welches 37% der auf die Oktaacetylverbindung berechneten Menge Melibiose-oxim, ferner freies Melibionsäurenitril, das einer Menge von 16% Oktaacetyl-nitril entspricht, und so viel durch Abbau entstandene *d*-Galakto-*d*-arabinose enthält, wie aus rund 40% Oktaacetyl-melibionsäurenitril entstehen können. Die fehlenden 7% des acetylierten Nitrils sind aller Wahrscheinlichkeit nach zu Melibionsäure verseift worden. Es versteht sich, daß sämtliche Bemühungen, aus diesem Reaktionsgemisch ein krystallisiertes Derivat des neuen Abbauproduktes zu isolieren, fehl-schlugen, da ja rund die gleiche Menge Melibiose-oxim, sowie andere Substanzen vorhanden sind. Deshalb mußte eine andere Methode ausgearbeitet

werden, um die Haupteigenschaften der entstandenen Galakto-arabinose ermitteln zu können.

Erwärmt man das Reaktionsgemisch mit salzsaurem Phenyl-hydrazin und Natriumacetat, so scheidet sich in der Wärme kein Osazon aus. Beim Verdünnen mit Wasser und Erkalten krystallisiert Melibiose-phenylosazon aus, das aus dem Oxim entstanden ist. Die Mutterlauge enthält die Galakto-arabinose in Form des Hydrazons. Wird das Phenyl-hydrazin mit Benzaldehyd entfernt, so erhält man eine stark rechtsdrehende Lösung, die bei der Hydrolyse *d*-Arabinose und *d*-Galaktose ergibt. Man kann nach der Hydrolyse der Biose mit verd. Salzsäure rund dieselbe Menge Arabinose als Diphenyl-hydrazon isolieren, die man erhält, wenn man das Reaktionsgemisch vor der Abscheidung des Melibiosazons direkt mit verd. Salzsäure hydrolysiert und die Arabinose als Diphenyl-hydrazon abscheidet. Dasselbe Resultat wird erhalten, wenn man zur Kontrolle der vorhandenen Arabinose die Furfurol-Destillationsmethode anwendet. Trotz der vielen und verlustreichen Operationen kann man in der vom Melibiosazon befreiten, mit Benzaldehyd zerlegten und dann geklärten Lösung rund 70% der ursprünglich vorhanden gewesen Arabinose als Furfurol-phloroglucid wiederfinden. Berechnet man den Arabinose-Gehalt für den in der letzten Lösung gebliebenen Zucker, so beträgt die Arabinose 85% der ursprünglich vorhandenen Menge. Diese Daten genügen schon, um den Rückschluß zu erlauben, daß die durch Abbau der Melibiose entstehende *d*-Galakto-*d*-arabinose nicht fähig ist, ein Osazon zu bilden, also die Konstitutions-Formel V haben muß. Besonders klar läßt sich dieser Nachweis erbringen, wenn man die Mutterlauge, aus welcher das Melibiosazon auskrystallisierte, mit Benzaldehyd zerlegt, die ausgeätherte Mutterlauge mit Tierkohle klärt und diese Lösung nach dem Einengen unter vermindertem Druck nochmals der Osazonprobe unterwirft. Eine der Galakto-arabinose entsprechende Osazon-Ausscheidung ist dabei weder in der Wärme, noch beim Erkalten der Lösung zu beobachten. Hierbei sind nur geringe Mengen Melibiosazon, das sich noch nachträglich aus dem Oxim bildet, zu fassen.

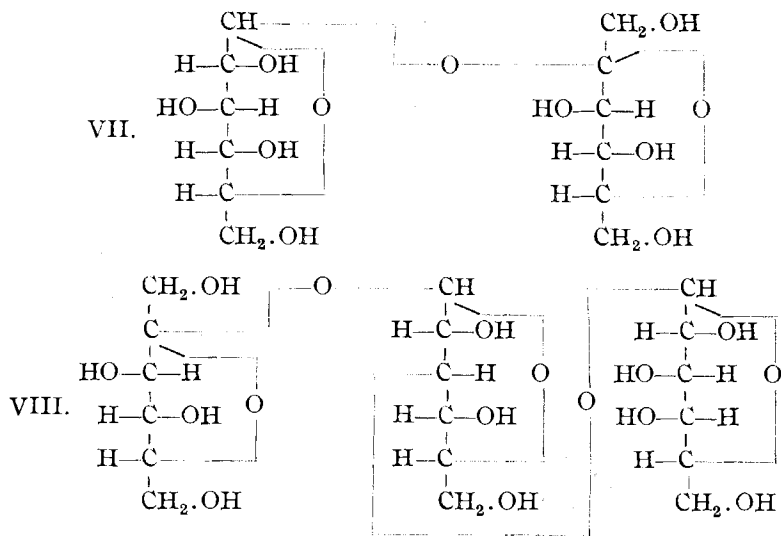
Nach diesem Befund gehört die Melibiose zu einer Gruppe der Biosen, von welcher bisher kein einziger Vertreter bekannt war. Die Melibiose ist demnach eine 1-*d*-Galaktosido-3-*d*-glykose und kann durch Formel VI wiedergegeben werden, wobei die Lage der Sauerstoff-Brücken, wie jetzt üblich, amylenoxydisch angenommen wird.



Mit dieser sich auf experimenteller Grundlage stützenden Konstitutions-Formel steht nur das Ergebnis der auf S. 924 erwähnten elektrolytischen Zersetzung des melibiossauren Kupfers von Neuberg in Widerspruch. Bedenkt man aber die vielen Möglichkeiten, die bei solchen Zersetzungs-

Reaktionen auftreten können, sowie die Tatsache, daß das oben erwähnte *p*-Nitrophenyl-osazon nur in verschwindend kleinen Mengen isolierbar war, so glaube ich, daß man ohne Bedenken die von mir vorgeschlagene Konstitutions-Formel annehmen kann, um so mehr, als diese Konstitutions-Formel mit sämtlichen anderen Tatsachen, sowie theoretischen Überlegungen im Einklang steht.

Die obigen experimentellen Ergebnisse erlauben es nunmehr, die Konstitution der Raffinose ebenfalls sicherzustellen, da bei der Aufklärung gerade in der Melibiose-Komponente die Unsicherheit herrschte. Die wichtigsten Tatsachen für unsere bisherigen Kenntnisse waren die Spaltungen der Raffinose mit Oberhefe bzw. Emulsin, wobei im ersten Fall Melibiose und Fructose, im zweiten Galaktose und Rohrzucker¹¹⁾ entstehen. Berücksichtigt man außerdem, daß die Raffinose keine Reduktionskraft besitzt, und stützt man sich ferner auf die Konstitutions-Formel VII des Rohrzuckers, die unlängst von den englischen Forschern aufgestellt wurde¹²⁾, so entspricht Symbol VIII dem Resultat obiger Untersuchungen.



Beschreibung der Versuche.

Melibiose-oxim.

50 g Raffinose werden in 500 ccm Wasser gelöst und in Gegenwart von einigen Tropfen Essigsäure und 0.1 g Malzkeimen mit frischer Oberhefe in Gärung versetzt. Nach 48 Stdn. ist die Gärung so gut wie beendet. Das Filtrat wird mit basischem essigsaurem Blei behandelt, die geklärte und filtrierte Lösung mit Schwefelwasserstoff entbleit und das Filtrat unter vermindertem Druck auf 50–70 ccm eingengt und mit dem 5–6-fachen Volumen absol. Alkohols unter Rühren versetzt, wobei die Melibiose in Form eines Sirups sich ausscheidet. Er wird in Wasser gelöst und mit einer

¹¹⁾ C. Neuberg, *Biochem. Ztschr.* **3**, 519 [1907].

¹²⁾ W. N. Haworth und E. L. Hirst, *Journ. Soc. chem. London* **129**, 1858 [1926]

alkohol. Lösung von Hydroxylamin, die aus 12.5 g salzsaurem Salz bereitet worden war, 1 Stde. auf 65° erwärmt. Beim Einengen der Lösungen unter vermindertem Druck krystallisiert das Oxim aus. Es wird mit Alkohol verrührt und abgesaugt. Die Krystalle sind nach dem Trocknen sofort analysenrein. Ausbeute 18 g.

0.4000 g Sbst.: 14 ccm N (24°, 765 mm). — 0.3920 g Sbst.: 13.6 ccm N (21°, 764 mm).

Melibiose-oxim, $C_{12}H_{22}O_{11}N$ (357.25). Ber. N 3.92. Gef. N 3.94, 3.96.

Für die optische Bestimmung diente die wäßrige Lösung:

$$[\alpha]_D^{19} = +3.06^\circ \times 15.5366 / 1.014 \times 0.4938 = +95^\circ \text{ in Wasser.}$$

Melibiose-oxim bildet farblose, mehrere Millimeter lange Nadeln, die sich in der Capillare gegen 184° braun färben und sich gegen 186° unter Gasentwicklung zersetzen. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, noch schwerer in anderen organischen Lösungsmitteln löslich.

Darstellung des Oktaacetyl-melibionsäurenitrils (IV).

Um farblose Produkte zu erhalten, ist folgende Methode empfehlenswert: 10 g Oxim werden mit 60 ccm Essigsäure-anhydrid und 10 g wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt, bis die Substanz in Lösung gegangen ist. Jetzt wird das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck von der Hauptmenge der Essigsäure und des Anhydrids durch Destillation befreit; nach Zusatz von 60 ccm frischen Essigsäure-anhydrids wird dann 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei man die Luft aus dem Kolben durch Kohlensäure verdrängt. Das Reaktionsprodukt ist kaum gefärbt. Nach dem Eingießen in Wasser und Zersetzen des überschüssigen Anhydrids, sowie wiederholtem Wechseln der Mutterlauge mit frischem Wasser läßt sich die Substanz leicht zu einem farblosen Pulver zerstampfen, das unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet wird. Ausbeute 10–12 g. Der Nitril-Gehalt beträgt 64%, ber. auf Oktaacetyl-melibionsäurenitril.

Arbeitet man unter den für das Milchzucker-oxim angegebenen Bedingungen, ohne das Essigsäure-anhydrid zu erneuern, so erhält man bei der Acetylierung sogar bei nur 90° oder 85° regelmäßig Substanzen, die, obschon sie einen etwas höheren Nitril-Gehalt besitzen, doch stark bräunlich gefärbt sind. Um aus diesen gefärbten Substanzen farblose Präparate zu erhalten, wird, wie folgt, vorgegangen: 60 g eines Präparates, das 67% Nitril enthält, werden in 250 ccm Aceton gelöst, mit Tierkohle geschüttelt, dann klar filtriert. Die Lösung wird in einen Scheidetrichter gefüllt, mit 200 ccm Äther verdünnt, dann in kleinen Portionen unter Schütteln Petroläther (350 ccm) zugesetzt. Ist die Operation gut gelungen, so scheiden sich als untere Schicht einige Kubikzentimeter eines tiefbraun gefärbten Öles ab, während die obenstehende Lösung nahezu farblos ist. Diese wird unter vermindertem Druck stark eingeengt, dann mit Alkohol mehrmals eingedampft, schließlich in wenig Alkohol gelöst und in Wasser eingegossen. Langsam erstarrt dann die Masse zu einem Kuchen, der unter vermindertem Druck über Phosphor-pentoxyd getrocknet wird. Ausbeute 40 g. Nitril-Gehalt = 63%, ber. auf Oktaacetyl-melibionsäurenitril.

Abbau des Oktaacetyl-melibionsäurenitrils.

Der Abbau wurde bei sämtlichen, unten erwähnten Versuchen unter folgenden Bedingungen ausgeführt: 6 g Nitril werden in 15 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlung in der Kältemischung mit einer Lösung von 1.2 g Natrium in 20 ccm absol. Methylalkohol unter Schütteln versetzt. Um die

Umsetzung zu vervollständigen, wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck rasch von der Hälfte des Lösungsmittels befreit. Die Operation dauert nicht länger als 10 Min. Dann werden 20–25 ccm Wasser zugesetzt und 4 ccm Eisessig eingetropft. Hierauf wird geschüttelt, die wäßrige Lösung abgetrennt und unter vermindertem Druck stark eingeengt, der Rückstand wiederholt in Alkohol gelöst und, um den Cyanwasserstoff zu entfernen, verdampft; der Rückstand wird in Wasser gelöst. Eine solche Lösung enthält, frisch bereitet, noch einen Nitril-Gehalt, der 16% Oktaacetyl-melibiosäurenitril entspricht. Das Reduktionsvermögen entspricht vor der Hydrolyse (nach verschiedenen Versuchen) 0.9–1.0 g Glykose, nach 2-stdg. Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure 2.0–2.3 g Glykose. Aus dem Hydrolysat lassen sich 0.25 g *d*-Arabinose in Form des Diphenyl-hydrazons isolieren. Ermittelt man die *d*-Arabinose auf Grund der Furfurol-Destillationsmethode mit Hilfe des Phloroglucids, so erhält man Zahlen, die das Vorhandensein von 0.48–0.52 g *d*-Arabinose anzeigen; das bedeutet, auf die 63-proz. Nitril-Präparate berechnet, eine Glyko-arabinose-Ausbeute von 68–78%.

6 g Nitril werden abgebaut, der Rückstand in 40 ccm Wasser gelöst und mit 2 g salzsaurem Phenyl-hydrazin $\frac{5}{4}$ Stdn. im kochenden Wasserbade erwärmt. In der Wärme bleibt alles gelöst. Beim Erkalten und Verdünnen mit der gleichen Menge Wasser fällt ein Osazon aus, welches nach mehreren Stunden abgesaugt und unter vermindertem Druck über Phosphor-pentoxyd getrocknet wird. Die Substanz wog 0.75 g; sie wurde aus verd. (40-proz.) Alkohol umkrystallisiert, dann getrocknet und analysiert.

0.1500 g Sbst.: 14.1 ccm N (19°, 755 mm).

Melibiosazon, $C_{24}H_{32}O_8N_4$. Ber. N 10.77. Gef. N 10.70.

Galakto-arabinosazon würde 11.42% N enthalten.

Die Mutterlauge des Melibiosazons wird mit Benzaldehyd unter Schütteln 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, dann nach dem Abkühlen filtriert und 3-mal ausgeäthert. Die gelbe Lösung wird mit Quecksilberacetat behandelt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entquecksilbert, dann unter vermindertem Druck eingeengt. Die Lösung enthält jetzt, aus der Reduktion berechnet, 0.44 g Zucker, auf Glykose berechnet. Nach der Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure steigt dieser Wert auf 0.90 g. Das Hydrolysat ergibt 0.33 g *d*-Arabinose, in Form des Diphenyl-hydrazons abgeschieden.

Um die optischen Verhältnisse des abgebauten Nitrils und der nach der Osazonprobe erhaltenen Lösung zu verfolgen, wurde folgender Versuch ausgeführt: 6 g Nitril wurden unter den obenerwähnten Bedingungen abgebaut, dann auf 50 ccm aufgefüllt. Die Lösung enthielt, der Reduktion nach, 0.996 g Zucker, berechnet für Glykose. Das Drehungsvermögen der Lösung betrug im 1-dm-Rohr $\alpha = +6.1^\circ$. Die Osazonprobe wurde wie oben angegeben ausgeführt, die Mutterlauge mit Benzaldehyd zerlegt, die wäßrige Lösung ausgeäthert und die Salzsäure mit Silbercarbonat entfernt. Die mit Kohle geklärte Lösung zeigte jetzt ein 0.42 g Glykose entsprechendes Reduktionsvermögen und ein Drehungsvermögen von $\alpha = +2.6^\circ$. Nach 2-stdg. Hydrolyse mit 2.5-proz. Salzsäure entspricht das Reduktionsvermögen 0.76 g Glykose, und die Drehung sinkt auf $\alpha = +0.24^\circ$. Die noch vorhandene positive Drehung rührt unbedingt von noch anwesendem Melibiose-oxim her. Der quantitative Nachweis der Arabinose und die Arabinose-Bilanz vor und

nach der Ausfällung des Melibiosazons sind in folgenden Versuchen angeführt:

6 g Nitril werden abgebaut, der Rückstand in Wasser gelöst und halbiert. Die eine Hälfte wurde ohne weiteres der Furfurol-Destillationsmethode unterworfen und lieferte 0.2320 g Furfurol-phloroglucid, entsprechend 0.520 g *d*-Arabinose, auf die Gesamtmenge von 6 g Nitril umgerechnet. Die zweite Hälfte der Lösung wurde nach Zusatz von 1 g salzsaurem Phenyl-hydrazin der Osazonprobe unterworfen, dann nach Abscheidung des Melibiosazons das Filtrat mit Benzaldehyd behandelt, mit Tierkohle geklärt und in der Hälfte der Lösung, also $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen Lösung, das Furfurol als Phloroglucid bestimmt. Erhalten 0.0750 g Phloroglucid, entsprechend 0.3544 g *d*-Arabinose, berechnet für die 6 g Nitril, das sind 68.2 % der vor der Abscheidung des Osazons vorhandenen Arabinose-Menge. Zieht man aber in Betracht, daß nach der Osazonprobe, wie dies viele Versuche bestätigt haben, nur 0.42—0.44 g Zucker, als Glykose berechnet, anwesend sind, so bedeutet obige Zahl, daß trotz der Verluste noch rund 85 % der ursprünglichen Arabinose-Menge vorhanden sind.

6 g Nitril werden abgebaut, der Rückstand in 50 ccm Wasser gelöst, 1.5 g salzsaures Phenyl-hydrazin zugesetzt und der Osazonprobe unterworfen. Erhalten 0.7 g Melibiosazon. Nach der Behandlung des Filtrats mit Benzaldehyd und Ausäthern wurde die Lösung auf 80 ccm eingeeengt und die Hälfte einer erneuten Osazonprobe mit 0.5 g salzsaurem Phenyl-hydrazin und 1 g Natriumacetat unterworfen; hierbei wurden durch weitere Umwandlung des Oxims nochmals 0.14 g Melibiosazon erhalten. Die andere Hälfte der ersten Osazon-Mutterlauge diente zur Ermittlung der vorhandenen *d*-Arabinose als Furfurol-phloroglucid. Berechnet 0.3460 g *d*-Arabinose, also eine Menge, die mit dem im vorigen Versuch ermittelten Wert von 0.3544 g sehr gut übereinstimmt.

Läßt man das Reaktionsgemisch nach der Osazonprobe eine Nacht im geschlossenen Gefäß stehen, so ergibt eine zweite Osazonprobe im Filtrat nur unwägbare Ausscheidungen.

Bei der Ausführung der obigen Versuche erfreute ich mich der geschickten Hilfe des Hrn. Ing.-Chem. Dionys Kiss, für welche ich ihm meinen besten Dank aussage.

Die Untersuchungen wurden mit materieller Unterstützung der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung ausgeführt¹³⁾.

161. Wolfgang Langenbeck:

Über organische Katalysatoren, I.: Isatin und seine Derivate als Katalysatoren der Dehydrierung von Amino-säuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 28. Februar 1927.)

Die Untersuchungen von R. Willstätter und seinen Schülern haben zu einer weitgehenden Reinigung und Trennung der Enzyme geführt. Auch die Kinetik der enzymatischen Reaktionen ist von verschiedenen Seiten eingehend studiert worden. Dagegen wissen wir über den feineren chemischen Mechanismus der Enzym-Reaktionen nichts, schon deshalb nicht, weil wir von dem chemischen Bau der Enzyme keine Kenntnis haben.

Nun haben in der letzten Zeit Versuche mit einfachen chemischen Modellen — besonders in der Hand von M. Bergmann — zu interessanten Ergebnissen in der Chemie der Proteine und Kohlenhydrate geführt. Es

¹³⁾ Nachschrift: In der I. Abhandlung ist B. 59, 1265 [1926] ein Druckfehler stehen geblieben, der zu Mißverständnissen Anlaß geben könnte: Zeile 21 von oben lies 66.8 % statt 16.8 %.