

noch nicht restlos aufgeklärt werden können. Beim Versuch, einen Strukturvorschlag auszuarbeiten, zeigte sich, daß das $\text{Hg}_2\text{NOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ganz sicher ein Schichtgitter bildet.

Das $\text{Hg}_2\text{NOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde aus MILLONSCHE Base durch monatelanges Aufbewahren im Dunkeln bei Raumtemperatur über Natronlauge in einer Ammoniakatmosphäre erhalten.

Nach RÜDORFF¹⁾ bildet die Verbindung Hg_2NNO_3 mit Cristobalstruktur ein Monohydrat $\text{Hg}_2\text{NNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Es ist möglich, daß sich die beiden Verbindungen strukturell voneinander unterscheiden wie α -Cristobalit von β -Cristobalit. Nach entsprechenden Verbindungen, die ähnlich wie α - bzw. β -Quarz kristallisieren, wird gesucht.

Aus den Ausführungen folgt, daß die Wassermolekeln in den besprochenen Hg—N-Verbindungen gitterförmig angeordnet sind und die Strukturen mitbestimmen. Ferner ist anzunehmen, daß in den Kristallgittern der SiO_2 -Modifikationen einmal Wassermolekeln in entsprechender Menge vorgelegt haben, die ihnen die Strukturen mitaufprägten. Die Tatsache, daß sich beim reinen SiO_2 -Kristall diese Strukturen unter gewissen Voraussetzungen (Temperatur, Druck, Mineralisator) wieder einzustellen vermögen, kann durch ein Erinnerungsvermögen erklärt werden, das der SiO_2 -Kristall anscheinend hat.

Unter Hinzuziehung des Zustandsdiagrammes des SiO_2 ⁵⁾ ergibt sich als wichtigste Feststellung, daß die Strukturen in der Reihenfolge vom Cristobalit über den Tridymit zum Quarz den Ablauf einer Entwässerungsreaktion widerspiegeln, die bis jetzt Jahrmillionen gedauert hat. Dieser Entwässerungsreaktion ist die Erde auch weiter unterworfen. Die Weiträumigkeit der Gitter nimmt entsprechend der Menge der zu den verschiedenen Zeiten (denen bestimmte Temperaturen entsprechen) einmal eingelagert gewesenen Wassermolekeln vom Cristobalit über den Tridymit zum Quarz ab.

Versuchsstand der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen AG. in Wiesbaden-Dotzheim

Eingegangen am 29. Dezember 1955

R. WEBER

¹⁾ RÜDORFF, W., u. K. BRODERSEN: Z. anorg. allg. Chem. 274, 323 (1953).

²⁾ WEBER, R.: Z. Naturforsch. 9b, 612—613 (1954).

³⁾ BECKENKAMP, I.: Z. anorg. allg. Chem. 110, 308 (1920).

⁴⁾ GIBBS, R. E.: Proc. Roy. Soc. Lond. 113, 366 (1927).

⁵⁾ REMY, H.: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 3. Aufl., Bd. I, S. 419. 1940.

Fucose als Baustein des Kohlenhydrates aus γ -Globulin

Bei der Untersuchung der Kohlenhydratkomponenten von Serumproteinen¹⁾ fanden wir, daß sich im Polysaccharid des γ -Globulins aus Rinderserum außer Mannose, Galactose und Glucosamin²⁾ auch Fucose findet³⁾. Die Bedingungen, unter denen sich die Fucose nachweisen läßt, ohne daß das Polysaccharid aus dem γ -Globulin in reiner Form isoliert wird, sind folgende: γ -Globulin wird aus Rinderserum gewonnen³⁾. Es wurde auf der Ultrazentrifuge und durch Elektrophorese auf seine Einheitlichkeit geprüft. Zur Hydrolyse wird mit 5n-Ameisensäure 9 Std am Rückflußkühler gekocht⁴⁾. Aus dem durch Gefriertrocknung erhaltenen Hydrolysat werden Aminosäuren und Peptide bei $\text{pH} = 7$ bis 8 (Zugabe von Natriumcarbonat) mit Quecksilber-2-acetat in Wasser-Methanol abgetrennt. Aus der Lösung wird nach Entfernung des Quecksilbers und der Überführung des Natriumacetates in Natriumchlorid ein NaCl-haltiges rohes Kohlenhydrat gewonnen, das jedoch noch Aminosäuren gebunden enthält. Dies wird durch 2stündiges Kochen mit 2-Salzsäure total hydrolysiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels gewinnt man die Zucker durch Extraktion mit Pyridin und Abdampfen des letzteren. Die chromatographische Analyse zeigte, daß im Hydrolysat neben Glucosamin, Mannose und Galactose ein Zucker mit einem R_f -Werte vorliegt, der Ribose, Xylose oder Fucose sein konnte: Lyxose und Rhamnose waren auf Grund ihrer R_f -Werte ausgeschlossen. Auf Grund eines Chromatogrammes mit einem Lösungsmittelgemisch von n-Butanol-Wasser-tert-Butanol (16:1,6:1,0) konnte der unbekannte Zucker von Xylose und Ribose unterschieden und als Fucose identifiziert werden. Dies wurde auf folgendem Wege bewiesen: wird der Fleck im Chromatogramm mit Perjodsäure und anschließend mit Glykol (zur Entfernung der überschüssigen Perjodsäure), Piperazin und Nitro-prussid-natrium^{5a, b)} behandelt, so tritt die für den aus der 6-Desoxy-hexose gebildeten Acetaldehyd charakteristische blaue Farbe auf. Zucker ohne Methylgruppe geben die Reaktion nicht; Rhamnose war, wie erwähnt, ausgeschlossen. Die L-Fucose wurde im Tierreich

bisher selten gefunden: in der Blutgruppensubstanz A, in der sie eine wichtige Rolle spielt⁶⁾; ferner im Mucoprotein aus menschlichem Plasma^{5b)}, in reticulären Fasern⁷⁾ und in verschiedenen Schleimstoffen⁸⁾. In Oligosacchariden aus Frauenmilch wurde ebenfalls L-Fucose gefunden⁹⁾. Über die Eigenschaften des Polysaccharides aus γ -Globulin wird später berichtet.

Münster i. Westf., Organisch-Chemisches Institut der Universität

Fritz MICHEEL und Fritz SUTHAUS

Eingegangen am 16. Januar 1956

^{*)} Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen haben wir auf gleiche Weise im γ -Globulin (Rind) reinst der Behringwerke-Marburg, das den gleichen Kohlenhydratgehalt hat, ebenfalls Fucose gefunden.

¹⁾ KÜHLKAMP, A.: Diss. Münster 1954. — MICHEEL, F., u. A. KÜHLKAMP: Unveröffentlicht. — MICHEEL, F., u. F. SUTHAUS: Unveröffentlicht.

²⁾ Wir können nicht mit voller Sicherheit sagen, ob auch Galactosamin zugegen ist.

³⁾ Nach der Methode von E. L. HESS u. H. F. DEUTSCH [J. Amer. Chem. Soc. 70, 84 (1948)]. Da das Rinderblut aus dem Schlachthaus bezogen wurde, war über den Antikörpergehalt des γ -Globulins nichts bekannt. Letzteres hatte 1,35% Kohlenhydrat (ohne Glucosamin).

⁴⁾ Ein anderes Hydrolysenverfahren, bei dem im wesentlichen die Peptidbindungen und wenig die Polysaccharidbindungen abgebaut werden, besteht in der Acetolyse mit Essigsäureanhydrid-Eisessig-Bortrifluorid (vgl. Diss. KÜHLKAMP).

⁵⁾ a) RIMINI: Chem. Centralblatt 69 (II), 277 (1898). — b) WALDRON, D. M.: Nature [London] 170, 461 (1952).

⁶⁾ BRAY, H. G., H. HENY u. M. STACEY: Biochem. J. 40, 124 (1946). — AMINOFF, D., W. T. I. MORGAN u. W. M. WATKINS: Biochem. J. 46, 426 (1950); 50, 379 (1952).

⁷⁾ GLEGG, R. E., D. EIDINGER u. C. P. LEBLOND: Science [New York], 118, 614 (1953).

⁸⁾ BLIX, G.: Angew. Chem. 62, 171 (1950).

⁹⁾ KUHN, R., A. GAUKE u. H. H. BAER: Chem. Ber. 86, 827 (1953); 87, 289 (1954). — KUHN, R., H. H. BAER u. A. GAUKE: Chem. Ber. 88, 1135 (1955).

Abbauprodukte der karamelierten Saccharose

Es konnten einige niedrig molekulare Verbindungen als Abbauprodukte der Saccharose nach pyrogener Zersetzung papierchromatographisch nachgewiesen werden. Als Versuchsmaterial diente Saccharose, die über offener Flamme auf etwa 150° C erhitzt worden war. Die erstarrte Schmelze wurde fein pulverisiert, mit geglühtem Seesand vermischt und anschließend einer intensiven Extraktion in der Soxhlet-Apparatur unterzogen. Als Extraktionsmittel fanden organische Lösungsmittel, in denen Saccharose nicht oder nur schwer löslich ist, Verwendung, z.B. Benzol, Essigsäureäthylester, Chloroform, Äther usw. Die vom Lösungsmittel befreiten Extrakte wurden mit wenig Wasser aufgenommen und papierchromatographisch analysiert.

Arbeitsbedingungen. Papier: Schleicher & Schüll 2043 b Mgl. Lösungsmittel: Butanol-Eisessig-Wasser (50:10:40). Arbeitsweise: absteigend. Temperatur: etwa 20° C. Nach dem Trocknen und Besprühen der Chromatogramme mit einer 5%igen acetonigen Silbernitratlösung folgten Behandlung mit n/2 alkoholischer Kalilauge, Auswaschen mit Ammoniak und schließlich mit Wasser. Nach dem Trocknen zeigten sich die Substanzen als braune Flecke mit konstant bleibender Farbintensität.

Als zweiter Entwickler diente eine alkoholische salzsäure 1%ige Resorcinlösung. Nach dem Trocknen der Chromatogramme bei 80° C konnte ein Teil der Verbindungen an der Rosafärbung der Flecke erkannt werden. Die Farbintensität läßt nach kurzer Zeit nach. Tabelle 1 zeigt die aus der karamelierten Saccharose isolierten Verbindungen. Ein Vergleich mit Testsubstanzen erlaubte eine einwandfreie Identifizierung.

Aus dem Ergebnis der Untersuchung kann entnommen werden, daß die Abbaustufen des pyrogenen Zuckerabbaus

Tabelle 1. Zusammenstellung der isolierten Verbindungen

Substanz	$R_f \cdot 100$	a	b	Substanz	$R_f \cdot 100$	a	b
Glukose	10	+	—	Brenztraubensäure	53	+	(—)
Fruktose	12	+	—	(Methylglyoxal) .	75	+	+
Glycerinaldehyd	24	+	—	Oxymethylfurfural	77	+	+
Dioxyaceton . .	32	+	+				

Entwickler: a AgNO_3/KOH ; b Resorcin/Salzsäure.

weitgehend analog denjenigen des biologischen Abbaus der Kohlenhydrate sind.

Eine ausführliche Arbeit mit näheren Angaben wird in Kürze veröffentlicht.

Dresden N 52, Pillauerstraße 5, vorm. Chemische Abteilung des Bezirkshygiene-Instituts, Dresden

Eingegangen am 7. Januar 1956

HEINZ LUKESCH

Über das Vorkommen von Kaffeesäure und Chlorogensäure im Obst und Gemüse

Kaffee- und Chlorogensäure sind im Pflanzenreich weit verbreitet¹⁾ und stellen neben den Katechinen und dem 3,4-Dioxy-phenylalanin sehr geeignete Substrate für die o-Polyphenoloxydase dar. Die Bedeutung der fermentativen Bräunung des Obstes und des Gemüses veranlaßte uns, eine Reihe dieser pflanzlichen Nahrungsgüter auf das Vorhandensein der beiden Säuren zu prüfen.

Aus wäßrigen Auszügen, die von alkoholunlöslichen Stoffen befreit worden waren, wurden ein Äther- und ein Essigesterextrakt hergestellt, wobei die Kaffeesäure vom Äther und die Chlorogensäure vom Essigester aufgenommen wurden. Die Extrakte dienten zur aufsteigenden Chromatographie auf Papier Schleicher & Schüll Nr. 2043 bM in Butanol-Essigsäure-Wasser 4:1:5 und in 15%iger Essigsäure bei 20°. In einigen Fällen wurde vor dem Nachweis noch eine weitere Reinigung vorgenommen. Die Kaffee- und die Chlorogensäure erkannten wir neben ihren in beiden Lösungsmittelgemischen umgekehrten R_f -Werten an ihrer blauen Fluoreszenz im UV-Licht, die sich beim Behandeln mit Ammoniakdampf verstärkte bzw. in eine grüne Fluoreszenz überging, und am Ausfall der Farbreaktion mit Natriumnitrit-Essigsäure-Reagenz mit und ohne Alkalizusatz²⁾. Zudem wurden die Essigester-auszüge in 2% Salzsäure enthaltender wäßriger Lösung 45 min lang erhitzt und die dabei durch Hydrolyse der Chlorogensäure entstandene Kaffeesäure papierchromatographisch erfaßt.

So konnten wir Chlorogensäure in folgenden Früchten nachweisen: Apfel (*Malus silvestris* Mill.)³⁾, Birne (*Pyrus communis* L.)⁴⁾, Quitte (*Cydonia oblonga* Mill.), Süßkirsche (*Prunus avium* L.), Sauerkirsche (*P. cerasus* L. p. p.), Pflaume (*P. domestica* L.)⁵⁾, Pfirsich [*P. persica* (L.) BATSCH]⁶⁾, Aprikose (*P. armeniaca* L.), Wein (*Vitis vinifera* L.), Johannisbeere (*Ribes rubrum* L.), Stachelbeere (*R. uva-crispa* L.) und Tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill.). Kaffeesäure ist in ihnen nicht oder in sehr geringer Menge enthalten. Über das Vorkommen in Gemüse unterrichtet Tabelle 1.

Tabelle 1

		Chlorogen-säure	Kaffeesäure
Möhre (<i>Daucus carota</i> L.),	Kraut	+	(+)
	Wurzel	(+)	(+)
Bohne (<i>Phaseolus vulgaris</i> L.),	Blatt	+	(+)
	Frucht	(+)	(+)
Sellerie (<i>Apium graveolens</i> L.),	Blatt	+	+
	Knolle	+	+
Kopfsalat (<i>Lactuca sativa</i> L. var. capitata L.),	Blatt	+	+
Gurke (<i>Cucumis sativus</i> L.),	Blatt	+	(+)
	Frucht	(+)	(+)
Feldsalat [<i>Valerianella locusta</i> (L.) BETCKE],	Blatt	+	(+)
Schwarzwurzel (<i>Scorzonera</i>	Blatt	+	(+)
hispanica L.),	Wurzel	(+)	(+)

Außerdem kommen die beiden Säuren in den Blättern der verschiedenen Kohlarten (*Brassica oleracea* L.) vor, während es nicht gelang, sie im Spinat (*Spinacia oleracea* L.), Porree (*Allium porrum* L.), Zwiebel (*A. cepa* L.) und Spargel (*Asparagus officinalis* L.) eindeutig nachzuweisen.

Institut für Landwirtschaftliche Technologie und Vorratspflege der Universität, Halle

Eingegangen am 31. Januar 1956

KARL HERRMANN

¹⁾ Übersicht: HERRMANN, K.: Pharmazie 1956.

²⁾ HERRMANN, K.: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 1956.

³⁾ HULME, A. C.: Biochem. J. 53, 337 (1953).

⁴⁾ BRADFIELD, A. E., A. E. FLOOD, A. C. HULME u. A. H. WILLIAMS: Nature [London] 170, 168 (1952).

⁵⁾ DICKINSON, D., u. J. H. GAWLER: J. Sci. Food. Agric. 11, 525 (1954).

⁶⁾ JOHNSON, G., M. M. MAYER u. D. K. JOHNSON: Food Res. 16, 169 (1951).

Über die Aktivierung des Kohlenhydratabbaus im Speichel durch niedrige Fluorkonzentrationen

An der Wirksamkeit des Fluors als Kariesprophylaktikum ist heute, insbesondere auf Grund der umfangreichen amerikanischen Untersuchungen, nicht mehr zu zweifeln. Der Wirkungsmechanismus des Fluorions ist dagegen noch unklar. Es werden vor allem zwei Möglichkeiten diskutiert: 1. Die Wirkung des Fluors durch eine vermehrte Bildung von Fluorapatit; 2. die hemmende Wirkung des Fluors auf die Fermente des intermediären Kohlenhydratabbaus.

Während bei der lokalen Fluorprophylaxe eine vermehrte Bildung von Fluorapatit auf Grund der höheren Konzentrationen der hierbei benutzten Lösungen durchaus möglich ist, erscheint eine solche bei den geringen Konzentrationen, die unter anderem bei der Trinkwasserfluorierung Verwendung finden, zumindest bei schon durchgebrochenen Zähnen, weniger wahrscheinlich. Eine deutliche Hemmung der Fermente ist erst bei Fluorkonzentrationen von etwa M/100 [entspricht 420 ppm NaF*) bzw. 190 ppm F] zu beobachten. Derartige Konzentrationen werden aber bei der Trinkwasserfluorierung niemals erreicht, so daß die Möglichkeit einer Wirkung des Fluors über die Hemmung der Fermente mehr und mehr bestritten wird.

In früheren Untersuchungen konnten wir nachweisen, daß sowohl der anaerobe als auch der aerobe Abbau der Kohlenhydrate im Speichel kariesanfälliger Personen (kA) herabgesetzt ist¹⁾. Größere Versuchsreihen beweisen nun, daß

Tabelle 1. Abbau von Glukose und Fruktose-1,6-diphosphat im Speichel kariesresistenter und -anfälliger Personen und der Einfluß niedriger Fluorkonzentrationen

Ansatz. 1 ml Nüchternspeichel + 1,25 ml Na-Veronal/HCl-Puffer (aerob) bzw. Bicarbonatpuffer (anaerob) (Ansatz). pH 6,9. + 0,25 ml Substrat (Glukose- und FDP-Konzentration: m/100 im Ansatz. NaF: m/10000 im Ansatz. Atmosphäre: aerob-Luft, 0,2 ml 10%ige NaOH im Zentralgefäß. Anaerob: $N_2:CO_2$ wie 95:5%. Temperatur 37°C. Der Umsatz ist in μ Mol/ml Speichel je Std angegeben). kA = kariesanfällige, kR = kariesresistente Personen.

	Glukose	Glukose + NaF	FDP	FDP + NaF
kA aerob	0,496	0,667	0,466	0,487
kA anaerob . . .	2,237	4,171	0,461	0,490
kR aerob	1,497	1,324	0,906	0,923
kR anaerob . . .	5,745	7,806	1,493	1,648

niedrige Fluorkonzentrationen (M/10000 im Ansatz) den aeroben und anaeroben Abbau der Glukose im Speichel kariesanfälliger Personen (kA) signifikant erhöhen. Die Verbrennung der Glukose wird hierbei um 35%, die Gärung um 90% erhöht. Bei kariesresistenten Personen (kR) ist die Erhöhung des Umsatzes etwa nur $\frac{1}{3}$ so stark wie bei Kariesanfälligen. Auf den Umsatz des Fruktose-1,6-diphosphats hat das Fluorid in diesen Konzentrationen keinen Einfluß (Tabelle 1). Diese mit großer Regelmäßigkeit beobachtete Aktivierung des Kohlenhydratstoffwechsels durch Fluorkonzentrationen, wie sie bei der Trinkwasserfluorierung, bei der Verabreichung von Fluortabletten u. ä. zur Anwendung kommen, führt zu der Überlegung, ob der Wirkungsmechanismus des Fluors bei der Kariesprophylaxe nicht darin zu suchen sei, daß der bei den Kariesanfälligen verlangsamte Kohlenhydratumsatz im Speichel beschleunigt wird. Diese Möglichkeit der Fluorwirkung ist um so wahrscheinlicher, als bei den in der Kariesprophylaxe üblichen Verfahren niemals Fluorkonzentrationen im Munde gefunden wurden, die zu einer Fermenthemmung führen könnten.

Eine Erklärung der beobachteten Aktivierung des Kohlenhydratabbaus im Speichel bei der anaeroben Glykolyse ist schwer zu geben. Auf Grund einer mündlichen Mitteilung von KÜHNAU neigen wir zu der Auffassung, daß die Aktivierung auf dem Wege über eine Bildung von Fluor-Schwermetall-Komplexen zustandekommen könnte. Durch FORBES und SMITH²⁾ und DREIZEN, SPIES und SPIES³⁾ konnte das Vorkommen von Schwermetallionen im menschlichen Speichel und deren Einfluß auf die Säurebildung nachgewiesen werden. Die Aktivierung wurde ebenfalls bei isolierten Kulturen von *Streptococcus faecalis*, *Streptococcus salivarius* Typ I***) und *Lactobacillus casei* beobachtet.