

Untersuchungen über polymere Kohlenhydrate.

Von P. KARRER.

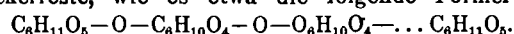
(Mitteilung aus dem Chem. Institut d. Universität Zürich.)

(Eingeg. 14.1. 1922.)

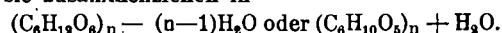
Wenn ich, einer freundlichen Aufforderung der Redaktion dieser Zeitschrift folgend, versuche, eine kurze Zusammenfassung der im letzten Jahre aus meinem Laboratorium hervorgegangenen Arbeiten und neueren Anschauungen über polymere Kohlenhydrate zu geben, so geschieht dies in der Hoffnung, das bereits ziemlich weitschichtige Material auch ferner Stehenden übersichtlicher zu machen, und in der Überzeugung, daß gerade im Gebiet der Kohlenhydrate die Interessen der rein wissenschaftlich arbeitenden Chemie und der angewandten Chemie aufs innigste miteinander verflochten sind. Das Bild, das ich von unseren Versuchen entwerfen werde, kann kein vollkommenes sein, weder nach der darstellenden Seite — ist es doch auf dem zur Verfügung stehenden Raum nicht möglich, allen Beziehungen und Fäden, die von den Arbeiten anderer Forscher zu den unserigen führen, nachzugehen — noch kann es vollkommen sein nach der sachlichen Seite, weil die Entwicklung der Kohlenhydratchemie bisher zu keinem Stillstand, geschweige denn zu einem Abschluß gelangt ist.

1. Stärke und Amylosen.

Die Stärkemolekel hielt man bis in die neueste Zeit hinein für sehr groß und aufgebaut aus einer Kette glucosidisch vereinigter Traubenzuckerreste, wie es etwa die folgende Formel ausdrückt:

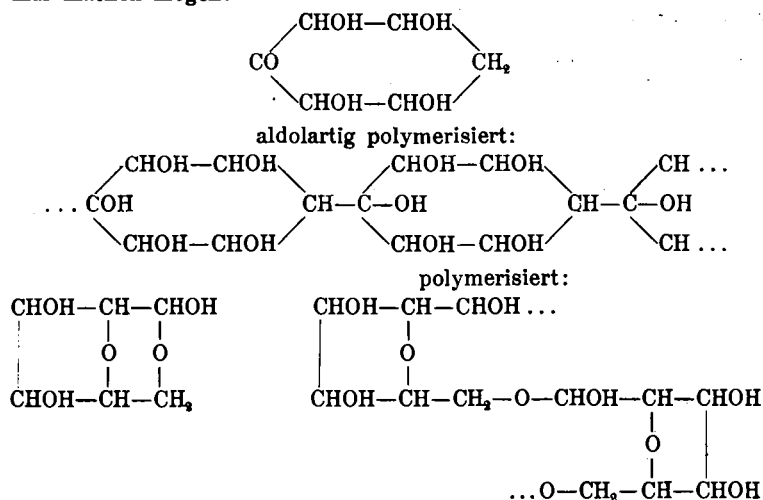


Man kann sie zusammenziehen in



Ganz ähnliche Formulierungen haben auch andere zuckerunähnliche Polysaccharide erhalten.

Vor etwa zehn Jahren hat dann H. Pringsheim bei der Untersuchung der sog. kristallisierten Amylosen, die aus Stärke durch den *Bacillus macerans* gebildet werden, und von denen weiter unten die Rede sein wird, den Eindruck gewonnen, man könne einen wesentlichen Teil der Stärkechemie erklären, wenn man annimmt, es sei die Stärke die polymere Form eines Grundkörpers; über dessen Natur noch keine Klarheit herrschte; Pringsheim vermutete zunächst in diesem Grundkörper eine „Triamylose“ $C_{18}H_{30}O_{15}$, hat diese Anschauung aber dann selbst wieder aufgegeben. Schon vorher hatten auf dem verwandten Gebiet der Celluloseformel Maquenne¹⁾, Cross und Bevan²⁾, Traquair³⁾ und Green⁴⁾ ähnliche Ansichten vertreten; auch sie nahmen an, daß durch Polymerisation eines Anhydrozuckers oder eines ähnlichen Gebildes das Cellulosemolekül aufgebaut werde, wobei die Polymerisation durch Betätigung von Hauptvalenzkräften erfolgen sollte; dies hatte zur Voraussetzung, daß sich vor der Polymerisation am „Grundkörper“ irgendeine strukturelle Änderung vollzog (Öffnung von Sauerstoffbrücken), oder aber die Polymerisation durch Aldolkondensation erfolgte, wie es etwa folgende Formulierungen klar machen mögen:

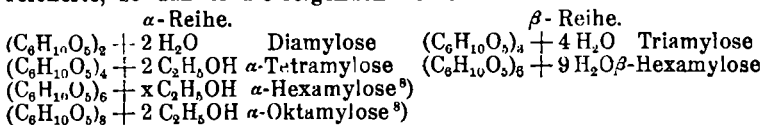


H. Pringsheim diskutiert neuestens wieder die Frage, ob man die Polymerisation der Grundkörper in den Polysacchariden durch Absättigung von Hauptvalenzkräften erklären müsse: „immer wird der Gedanke zu normalen Valenzen zurückkehren, die beim Polymerisationsvorgang durch irgendwelche Umlagerungen aufgehoben und neuen Normalvalenzen Platz machen werden“⁵⁾. Meine unten ent-

wickelte Anschauung über die Konstitution der polymeren Kohlenhydrate ist eine andere.

Nur nebenbei sei bemerkt, daß es nicht angeht, von einem „polymeren Zustand“ des Grundkörpers zu sprechen, wenn die Vereinigung solcher Grundkörper durch Hauptvalenzen erfolgen würde; denn in diesem Fall entsteht bei der Polymerisation ein neuartiges Molekül, in welchem der Grundkörper nicht mehr in seiner alten Form auftritt; es hat daher auch keinen Sinn von „polymerem Zustand“ zu sprechen.

Die kristallisierten Amylosen, von denen im folgenden viel die Rede sein wird, sind von Schardinger⁶⁾ entdeckt und von H. Pringsheim⁷⁾ nachher weiter untersucht worden. Schardinger kannte nur die bei der Zerlegung der Stärke durch den *Bacillus macerans* direkt auftretenden α -Tetramylose, β -Hexamylose und α -Oktamylose, die dann H. Pringsheim noch um weitere drei Glieder bereicherte, so daß er die folgenden beiden Reihen aufstellen konnte:



Die Glieder der α -Reihe sind nach den Untersuchungen von Schardinger und besonders von H. Pringsheim richtige Polymere, denn sie lassen sich schon durch Erwärmen in Lösungsmitteln gegenseitig ineinander verwandeln, und die drei höhern Glieder gehen bei der Acetylierung (Essigsäureanhydrid + Zinkchlorid) unter Entpolymerisation in die acetylierte Diamylose über. Auch die Umwandlung der α -Amylosen in β -Amylosen gelingt beim Erhitzen in Glycerin. Die Triamylose, das vermeintliche Depolymerisationsprodukt der β -Hexamylose findet nach unseren Untersuchungen eine andere Erklärung.

Die Diamylose, der Grundkörper der α -Reihe, kann, wie sein Entdecker H. Pringsheim schon ausführte, nach Analyse und Eigenschaften nur ein Anhydrozucker und zwar ein Anhydrodisaccharid sein. Aber es war den früheren Bearbeitern dieses Körpers nicht möglich, ein Disaccharid daraus zu isolieren; bei allen hydrolytischen Abbauprozessen wurde ausschließlich Glucose erhalten. Die Natur der Amylosen blieb ungeklärt. Einen nicht näher definierten Anhydrozucker nahm nun Pringsheim als Grundlage des Stärkeaufbaus an; wenn trotzdem die Kettenformel der Stärke fast überall weiter benutzt worden ist, so liegt der Grund sicherlich darin, daß man über die innere Natur der Amylosen so wenig wußte und nicht sagen konnte, ob letztere mit der Stärke überhaupt noch in einem engeren Verwandtschaftsverhältnis stehen; ist es doch zur Genüge bekannt, wie tiefgreifende Veränderungen bakterielle Zersetzungen bewirken können.

Hier setzen nun meine eigenen Untersuchungen ein⁹⁾, die ich im folgenden kurz schildern möchte.

A. Methylierung der Stärke.

Der erste Anlaß zu einer Umgestaltung unserer Auffassungen über den Bau der Stärke waren die Erfahrungen, die wir bei der Stärkemethylierung sammelten. Die Stärke konnten wir mit Jodmethyl und Silberoxyd, mit Natronlauge und Dimethylsulfat und mit Barytwasser und Dimethylsulfat methylieren, wobei das letztere Verfahren die besten Präparate ergab. Die Methylierung verlief aber in keinem Fall vollständig, sondern sie blieb stehen bei einem Methoxylgehalt von 32,6%, was genau dem Methoxylierungsgrad einer Tetramethylstärke $C_{12}H_{16}O_8(OCH_3)_4$ entspricht; die letzten zwei von den im Komplex $C_{18}H_{30}O_{15}$ enthaltenen 6 OH-Gruppen waren einer Methylierung nicht zugänglich.

Die Tetramethylstärke zeigte nun gegenüber der Stärke selbst ein vollkommen anderes physikalisches Verhalten: sie ist recht leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in warmem Wasser (die kalte Lösung flockt daher beim Erwärmen aus, die Flocken lösen sich aber beim Abkühlen wieder auf); in Alkohol, Chloroform, Bromoform, Aceton, Phenol, Methyljodid löst sich Tetramethylstärke gut auf. Die meisten dieser Lösungen sind schwach trüb, die wässrigen lassen sich aber leicht ultrafiltrieren. Nach der Filtration sind die Filtrate klar, optisch leer und zeigen keinen Thyndalleffekt. Sie lassen sich bei tiefer Temperatur zur Trockne bringen, ohne daß Trübung erfolgt, und die so erhaltene Tetramethylstärke löst sich hernach in Wasser wieder klar auf; die Lösungen sind wieder optisch leer und enthalten die Methylstärke daher echt gelöst. Von solchen Präparaten haben wir hierauf Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt. In Wasser und Phenol fanden wir übereinstimmend Molekulargewichte von 900—1200, in Bromoform fielen sie etwas höher aus (1600—1700), was nicht über-

⁶⁾ Wiener Klin. Woch. 1904, Nr. 81, Zentralbl. f. Bakt., II. Abt. 14, 772 [1905]; 19, 161 [1907]; 22, 98 [1909]; 29, 188 [1911].

⁷⁾ B. 45, 2533 [1912]; 46, 2959 [1913]; 47, 2565 [1914].

⁸⁾ Die Molekulargewichte der α -Hexamylose und α -Oktamylose sind nicht bestimmt und daher noch unsicher.

⁹⁾ Helv. Chim. Acta 3, 620 [1920]; 4, 169, 174, 185, 249, 263, 687, 700, 796, 811, 817, 994 [1921]; 5, Heft 1 [1922]; Cellulosechem. 2, 125 [1921].

¹⁾ Bl. (3) 85, 1 [1906]. ²⁾ Soc. 79, 366 [1901]. ³⁾ Chem. Ztg. 29, 527 [1905].

⁴⁾ Soc. 81, 811 [1906]. ⁵⁾ B. 54, 8168 [1921].

raschen kann, da hydroxylhaltige Substanzen in hydroxylfreien Lösungsmitteln meistens etwas assoziiert sind. Diese Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß die Tetramethylstärke in Wasser (und Phenol) jedenfalls größtenteils in echter Lösung sich befindet. Die Molekulargewichtsbestimmungen geben Maximalwerte an, d. h., sie stellen die obere mögliche Grenze der wahren Molekulargewichte dar; diese können nicht größer, aber vielleicht noch etwas kleiner sein als die gefundenen, sofern nämlich Tetramethylstärke in Lösung immer noch etwas assoziiert auftreten würde. Daß ein solches Bestreben zur Bildung von größeren Molekularkomplexen in der Tetramethylstärke noch vorhanden ist, zeigt sich schon darin, daß ihre klaren Lösungen in Wasser oder Bromoform sich beim Ausfrieren oder beim Erhitzen trüben, und hierbei Rückbildung kolloidaler Teilchen erfolgt. Ob diese kristallinen oder amorpher Natur sind, ist für unsere Betrachtungen nebensächlich. Wichtig ist bloß, daß dieses Bestreben zur Assoziation noch da ist, allerdings in viel schwächerem Grad als bei der Stärke selber, wo es, wie wir noch sehen werden, überhaupt bisher nie gelungen ist, auch nur annähernd molare Zerteilung durchzuführen.

Nachdem festgestellt ist, daß das Molekulargewicht der Tetramethylstärke nicht größer als etwa 900–1200 sein kann, wirft sich die Frage auf, ob diese Tatsache auch über die Größe des Stärkemoleküls selbst etwas aussagen kann. Dies wird möglich sein, sofern unter den bei der Methylierung innegehaltenen Arbeitsbedingungen ein chemischer Abbau der Stärke nicht Platz greift. Durch eingehende Versuche haben wir festgestellt, daß unter den Bedingungen, unter denen wir arbeiteten, glucosidische Bedingungen nicht gelöst, und Stärke durch Lauge, wie sie bei der Methylierung Anwendung fand, oder durch Silberoxyd nicht verändert wird. Die an der Tetramethylstärke gemessenen Molekulargewichte (900–1200) lassen uns daher auch die Größe des Stärkemoleküls schätzen. Dieses kann nur aus 4–6 Traubenzuckerresten bestehen.

Unsere Auffassung, daß ein chemischer Abbau der Stärke durch Methylierung nicht eintritt, wird übrigens durch Versuche gestützt und bestätigt, die H. Pringsheim ungefähr ein Jahr nach der Veröffentlichung unserer Stärkemethylierung machte. Pringsheim methylierte α -Tetramylose, $(C_{12}H_{20}O_{10})_4$, die dimere Form der Diamylose $C_{24}H_{40}O_{20}$, die, wie ich unten noch eingehend schildern werde, als nächste Verwandte der Stärke zu betrachten ist. Bei dieser Methylierung der Tetramylose fand eine Depolymerisation zur Diamylose ebenfalls nicht statt, was hier mit Sicherheit festgestellt werden kann, weil die methylierte Tetramylose kristallisiert und also in wünschbarer Einheitlichkeit gewinnbar ist. Bemerkenswert ist auch der Umstand, daß die α -Tetramylose wie die Stärke nur vier Methoxygruppen, nicht sechs aufnimmt. In beiden Fällen muß irgendeine sterische Ursache der Grund hierfür sein; die nahe Verwandtschaft der Stärke und der α -Amylosen wird hierdurch erneut herausgehoben.

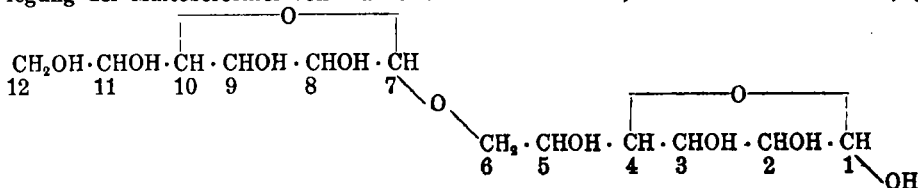
Als wesentliches Ergebnis unserer Stärkemethylierung betrachte ich die Feststellung, daß es durch alkalische Methylierung, bei der erwiesenermaßen ein chemischer Abbau nicht eintritt, gelingt, echt lösliche Stärkederivate zu gewinnen, die Molekulargewichte von 900 bis 1200 besitzen. Hieraus darf der Schluß gezogen werden, daß das Molekül der Naturstärke aus nicht mehr als 4–6 Glucoseresten aufgebaut ist, und daß der scheinbar hochmolekulare Zustand der Stärke einer anderen Erklärung bedarf.

B. Die Acetylbromidsplattung der Amylosen und der Stärke.

Es ist oben schon gesagt worden, daß man die aus der Stärke durch den Bacillus macerans erhältlichen Amylosen vor dem Beginn unserer Untersuchungen nur zu Glucose abbauen konnte, und ihre Natur daher hypothetisch blieb. Zusammen mit C. Nägeli fand ich dann im Acetylbromid ein Reagenz, das zur vorsichtigen Spaltung polymerer Kohlenhydrate sehr geeignet ist und auch bei den Amylosen zum Ziel führte.

Die α -Tetramylose — übrigens auch die Diamylose — verwandelt sich beim Aufbewahren mit Acetylbromid und sehr wenig Eisessig bei 0 bis +5° in Acetobrommaltose, und zwar ist die Ausbeute an diesem Produkt dieselbe, wie wenn man sie nach derselben Methode aus Maltose selbst bereitet (80–85%). Zur genaueren Charakterisierung wurde die Acetobrommaltose immer in die gut kristallisierende Heptacetylmaltose verwandelt.

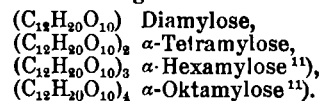
Durch die Überführung der Diamylose in Acetobrommaltose in einer Ausbeute, die der praktisch möglichen, d. h. aus Maltose selbst erzielbaren entspricht, ist der Beweis geliefert, daß die Diamylose ein Anhydrid der Maltose ist. Da sie Fehlingsche Lösung nicht reduziert, ist in ihr das Acetalhydroxyd (1) der Maltose mit irgendeiner anderen OH-Gruppe des Zuckers anhydriert. Diese zweite Hydroxylgruppe kann heute noch nicht genauer angegeben werden. Unter Zugrundelegung der Maltoseformel von Haworth und Leitch¹⁰⁾



haben wir uns demnach den Bau der Diamylose so vorzustellen, daß

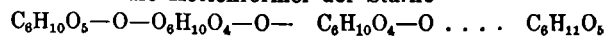
¹⁰⁾ Soc. 115, 809 [1919].

in ihr zwischen der OH-Gruppe 1 und irgendeiner anderen des Maltosemoleküls eine Sauerstoffbrücke geschlagen ist. α -Tetramylose, β -Hexamylose und α -Oktamylose sind Polymere dieser Anhydromaltose und ihre Formeln sind daher folgendermaßen zu schreiben:



Auch β -Hexamylose läßt sich mit Acetylbromid und wenig Eisessig in der gleichen Ausbeute in Acetobrommaltose verwandeln wie Diamylose oder Maltose selbst. Damit hatten wir auch in ihr 100% vorgebildete Maltose nachgewiesen und die ältere Angabe von Pringsheim, daß sie eine polymere Form einer Triamylose sei, konnte nicht aufrecht erhalten werden. Die β -Hexamylose ist nach unserem Befund ebenfalls eine polymere Form eines Maltoseanhydrids. Wie die Triamylose aufzufassen ist, wird gelegentlich an anderer Stelle gezeigt werden. In der ganzen Stärkechemie ist man demnach noch nie einem einwandfrei nachgewiesenen Tri- oder höherem Polysaccharid und selbst keinem mit Maltose isomeren Disaccharid begegnet. Dies verdient festgehalten zu werden.

Nachdem wir nun gesehen hatten, daß Acetylbromid und wenig Eisessig ein brauchbares Reagenz ist, um polymere Anhydrozucker in die Derivate desjenigen Zuckers überzuführen, der den Polymeren zugrunde liegt, und nachdem sich auch gezeigt hatte, daß dabei glucosidische Bindungen in Disacchariden nur wenig oder fast gar nicht gelöst werden, sofern man nur tiefe Temperatur innehält und den Eisessigzusatz sehr gering bemißt, wandten wir dieses Verfahren auch auf Stärke selbst an. Naturstärke gab dabei ebenfalls große Mengen Acetobromglucose; da die Stärkekörper aber nur schwierig angegriffen werden, und der Umsatz daher kaum vollständig wird, konnten wir die Ausbeute vorerst nur auf etwa 60% Acetobrommaltose bringen. Hierauf verwendeten wir sogenannte „Zulkowskysche lösliche Stärke“, d. h. eine Stärke, die zuerst in heißem Glycerin gelöst und daraus durch Alkohol wieder gefällt worden war, und die wir als eine chemisch nicht veränderte, aber höher disperse, feiner zerteilte und vielleicht von gewissen Begleitstoffen befreite Stärke betrachten. Diese löst sich lufttrocken in Acetylbromid innerhalb weniger Stunden auf; aus der Lösung läßt sich jetzt so viel Acetobrommaltose gewinnen, wie aus der äquimolekularen Menge Maltose selbst entstanden wäre (etwas über 80%). Damit ist der für die Konstitutionsauffassung maßgebende Beweis geleistet, daß in der Stärke 100% vorgebildete Maltosereste enthalten sein müssen und die Kettenformel der Stärke

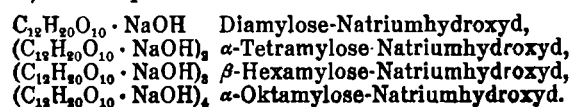


fallen gelassen werden muß. Eine solche, aus gleichen Gliedern zusammengesetzte Traubenzuckerkette dürfte sich bei hydrolytischen Prozessen nicht quantitativ in Disaccharidreste auflösen, sondern es könnten — da Bevorzugung genau jeder zweiten Glucosidbindung bei der Spaltung als ganz unwahrscheinlich bezeichnet werden muß — im Maximum, unter den günstigsten Bedingungen, nur 66,66% Disaccharid auftreten. — Aus dem Nachweis von 100% vorgebildeter Maltose in der Stärkemolekel und aus dem vollkommen analogen Verhalten der Stärke und der kristallisierten Amylosen gegen Acetylbromid habe ich den Schluß gezogen, daß die Stärke, wie Tetra-, Hexa- und Oktamylosen, eine polymere Form eines Maltoseanhydrids, der Diamylose, ist, daß Maltoseanhydridreste durch Nebenvalenzen zu polymeren Molekeln im Stärkemolekül vereinigt sind, dessen Formel daher als $(C_{12}H_{20}O_{10})_x$ geschrieben werden kann. Über die Größe des Faktors x ist weiter unten die Rede.

C. Alkaliamylosen und Alkalistärke.

Eine andere, recht brauchbare Methode zur Untersuchung polymerer Anhydrozucker fanden wir in der Analyse ihrer Alkalihydroxyd-Additionsverbindungen. Solche Additionsverbindungen sind von Th. Pfeiffer und Tollens und anderen früher schon untersucht worden, ohne daß man aber bei der Herstellung genügend auf ihre Eigenschaften Rücksicht genommen hätte. Bei der Mercerisation, bei der Extraktion des Xylans usw. kommt auch der Techniker häufig in den Fall, sich mit ihnen zu befassen.

Die polymere Reihe der Amylosen diente mir wieder als Beispiel, um Zusammensetzung und Eigenschaften solcher Natriumhydroxyd-Additionsverbindungen polymerer Anhydrozucker zu untersuchen. Diamylose und α -Tetramylose lösen sich in Wasser leicht, β -Hexamylose und α -Oktamylose aber sehr schwer. In wässriger Natronlauge gehen dagegen alle vier Amylosen spielend in Lösung, und man kann aus diesen Lösungen durch geeignete Fällung mit Alkohol die Natriumhydroxyd-Additionsverbindungen isolieren, die bei Innehaltung bestimmter, genau formulierter Arbeitsbedingungen, recht konstante Zusammensetzung besitzen. Die prozentuale Zusammensetzung ist für alle vier Natriumhydroxyddiamylosen dieselbe, sie entspricht den Formeln:



¹¹⁾ Unter dem Vorbehalt, daß die von Pringsheim vorläufig angenommene Molekulargröße der α -Hexamylose und α -Oktamylose das Richtige trifft.

Es geht daraus hervor, daß ein einfacher Anhydrozucker 1 Mol. Natriumhydroxyd binden kann, und von polymeren Anhydrozuckern pro Grundkörper 1 Mol. Natriumhydroxyd aufgenommen wird, so daß also ein dimerer Anhydrozucker 2, ein trimerer 3 Mol. Natriumhydroxyd fixiert usw. Es ist offensichtlich, daß damit eine Methode gewonnen ist, um in polymeren Anhydrozuckern die Größe des Anhydrozuckers festzustellen, der dem polymeren zugrunde liegt.

Aus der Zusammensetzung der Natriumhydroxyd- β -Hexamylase ergibt sich zunächst, daß die β -Hexamylase nur die trimere Form eines Maltoseanhydrids sein kann.

Man dürfte gespannt darauf sein, ob die Zusammensetzung der Natriumhydroxydstärke zu demselben Schluß dränge, wie die Acetyl-bromidspaltung: daß Stärke die polymere Form eines Bioseanhydrids ist (Maltoseanhydrid). Dies ist der Fall. Denn die nach unserer Methode gewonnene Natriumhydroxydstärke hat die Zusammensetzung $(C_{12}H_{20}O_{10}NaOH)_x$.

Der Grundkörper der Stärke muß daher $C_{12}H_{20}O_{10}$, das Maltoseanhydrid sein. Man kommt so zu der gleichen Schlußfolgerung, die ich aus dem Acetyl-bromidabbau der Stärke ableitete, und es ist sehr erfreulich und beruhigend, daß man auf so verschiedenen Wegen dasselbe Resultat fördern kann.

Die Anhydrozucker scheinen sich ganz allgemein mit Alkali-hydroxyden verbinden zu können. Bei der Cellulose, beim Xylan, beim Inulin sind solche Alkali-hydroxyd-Additionsverbindungen schon beschrieben worden, ich komme auf sie weiter unten zurück. Diese Additionsverbindungen sind Molekülverbindungen; wie viele Körper dieser Art dissoziieren sie in Wasser sehr weitgehend in die Komponenten. Dies bedingt, daß man bei ihrer Darstellung bei Gegenwart von wenig Wasser, d. h. mit ziemlich starken Laugen arbeiten muß. Darauf haben die früheren Bearbeiter dieser Substanzen nicht genügend oder gar nicht Rücksicht genommen, was ihre oft ungenauen Resultate veranlaßte. — Nach unseren Erfahrungen dissoziieren die Kaliumhydroxyd-Additionsverbindungen bisweilen leichter als die Natriumhydroxydverbindungen (z. B. bei der β -Hexamylase, beim Inulin) und dies ist vielleicht auch für den Techniker von einigem Interesse, insofern als angegeben wird, daß zur Mercerisation der Cellulose eine stärkere Kalilauge denn Natronlauge notwendig ist, wenn man den gleichen Effekt auslösen will. Es dürfte dies vielleicht auch auf einer leichteren Dissoziation der Kaliumverbindung beruhen.

D. Weitere Analogien zwischen Stärke und Amylosen.

Wenn die Auffassung richtig ist, daß Stärke und α -Amylosen polymere Formen eines Maltoseanhydrids, der Diamylase sind, so wird man erwarten dürfen, daß zwischen ihnen noch andere als die erwähnten Analogien bestehen. Dies ist nun in so ausgesprochenem Maße der Fall, daß man fast alle Eigentümlichkeiten der Stärke in gleicher oder mehr oder weniger differenzierter Art auch bei den Amylosen wieder trifft. Ich erwähne:

a) Die Jodreaktion. Sie ist bei der Stärke wohl bekannt, und wird heute allgemein als eine Kolloiderscheinung aufgefaßt. Die kolloide Stärke adsorbiert das Jod. Da die Jodreaktion auch in den verdünntesten und auf verschiedenste Art bereiteten Stärkelösungen noch positiv ausfällt, so ist hierdurch, worauf namentlich Küster¹²⁾, Barger und Field¹³⁾ hingewiesen haben, gezeigt, daß die Stärke in allen diesen scheinbaren Lösungen kolloid, nicht molekulardispers zerteilt vorliegen kann. Es ist noch nie gelungen, Stärke in kaltem Wasser molar zu zerteilen, es müssen relativ starke Affinitätskräfte den Zusammenhalt der Molekularaggregate (Kristalle) bewirken.

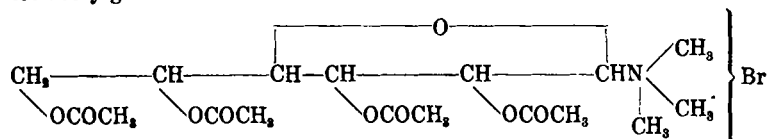
Auch die Amylosen der α -Reihe färben sich mit Jod blau, und wie die Jodstärke, so sind auch die Jodamylosen nur bei niederen Temperaturen beständig: beim Erhitzen verschwindet die Farbe, um beim Erkalten wiederzukehren. Soweit ist die Übereinstimmung vollkommen. Ein Unterschied besteht aber darin, daß die Farbe der Jodstärke auch bei sehr großer Verdünnung mit Wasser erhalten bleibt, während von der α -Tetramylase nur sehr konzentrierte, wässrige Lösungen mit Jod die Blaufärbung zeigen, und die Diamylase und α -Oktamylase erst ganz kurz vor dem Auskristallisieren und während des Auskristallisierens unter der Wirkung des Jods blau werden. Dieses Verhalten der α -Amylosen ist gut verständlich. Alle sind Kristalloide und gehen in Wasser molar in Lösung. Ihre verdünnten wässrigen Lösungen werden darum Kolloidreaktionen — wie die Jodreaktion — nicht zeigen können; erst kurz vor dem Auskristallisieren oder während des Auskristallisierens, wo sich Molekülaggregate (Kristalle) bilden, wird von diesen das Jod durch Adsorption aufgenommen werden — erst dann kann die Jodreaktion, die Blaufärbung auftreten. Wir haben hier ein ausgezeichnetes Beispiel dafür, wie der verschieden disperse Zustand (Stärke kolloid, Amylosen kristalloid) eine bestimmte Reaktion in ihrer Erscheinung etwas modifizieren kann und zwar genau so, wie wir es theoretisch erwarten durften. Gleichzeitig wird hierdurch der Kolloidzustand der Stärke auch in verdünntesten wässrigen Lösungen und die Analogie und nahe Verwandtschaft von Stärke und Amylosen neu beleuchtet. Die β -Hexamylase färbt sich mit Jod braun, sie steht darin den Amylosen und der Stärke ferner.

b) Die Baryhydratfällung. Durch Arbeiten von Asboth¹⁴⁾, Lintner¹⁵⁾ u. a. ist es bekannt, daß eine kolloide Stärkelösung auf

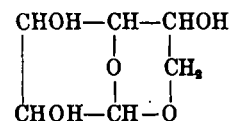
Zusatz von Barytwasser Niederschläge etwas wechselnder Zusammensetzung gibt. Sie sind in Wasser, namentlich nachdem sie einmal ausgefallen sind, recht schwer löslich. — Die Amylosen verhalten sich gegenüber Bariumhydrat ähnlich. Bei Zusatz von Barytwasser zu ihren Lösungen fallen entweder gleich, oder nach Hinzufügen von wenig Alkohol, weiße, flockige Niederschläge der Barytadditionsverbindungen aus, deren Bariumgehalt auch bei Innehalten der gleichen Reaktionsbedingungen etwas wechselt und bei Veränderung der Mengenverhältnisse noch stärker schwankt. Immerhin ist unverkennbar, daß, unter gleichen Darstellungsbedingungen, die Zusammensetzung von α -Tetramylase-, β -Hexamylase- und Stärkebaryt sehr ähnlich ist, während der α -Oktamylasebaryt weniger Barium enthält.

c) Die Vakuumdestillation. Aus Stärke bildet sich, wie A. Pictet gefunden hatte, bei der Vakuumdestillation Lävoglucosan. Die α -Amylosen, die ich daraufhin prüfte, verhalten sich ebenso; aus ihnen entsteht dieser Anhydrozucker in sehr guter Ausbeute.

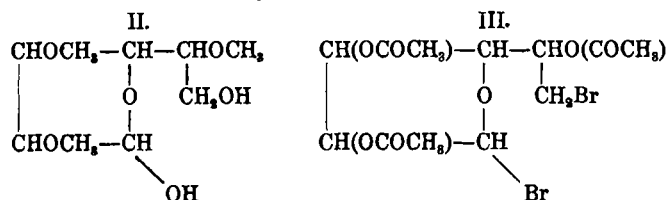
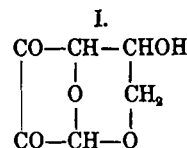
Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, um über das Lävoglucosan selbst einige weitere Ausführungen zu machen. Der Traubenzucker, und zwar dessen β -Form, zeigt eine ungemein große Neigung in Lävoglucosan überzugehen. Dies geht daraus hervor, daß nicht nur die Traubenzuckerderivate Stärke und Cellulose, sondern auch viele β -Glucoside, ferner die β -Glucose selbst bei der Vakuumdestillation erhebliche Ausbeuten an Lävoglucosan liefern; dann ganz besonders aber auch die von uns aufgefundene Tatsache, daß das Trimethyl-tetracetylglucosidoammoniumbromid



das man aus Trimethylamin und Acetobromglucose leicht gewinnen kann, bei der Verseifung quantitativ in Trimethylamin und Lävoglucosan zerfällt. Die Formel des Lävoglucosans ist aufgeklärt. Sie ist in folgender Weise zu schreiben:



Es liegen hierfür drei Beweise vor: der erste von A. Pictet¹⁶⁾, der durch Oxydation des Lävoglucosans ein Orthodiketon fassen konnte, dem aus verschiedenen Gründen nur die Formel I. zukommen kann. Den zweiten Beweis haben Irvine und Oldham¹⁷⁾



erbracht, die durch Methylierung und nachträgliche Aufspaltung des Lävoglucosans die Trimethylglucose II. erhalten konnten, und der dritte Beweis ist mir zusammen mit A. Smirnoff geglückt, indem wir acetyliertes Lävoglucosan durch Einwirkung von wasserfreiem Bromwasserstoff oder besser Phosphor-pentabromid in die ihrer Struktur nach bekannte Acetodibromglucose III. verwandelten¹⁸⁾.

d) Einwirkung von Enzymen auf Amylosen. H. Pringsheim hat vor neun Jahren¹⁹⁾ das Verhalten der Amylosen gegenüber Enzymen geprüft und hierbei festgestellt, daß die stärke-spaltenden Enzyme Malzdiastase, Speicheldiastase und Pankreasenzym die Amylosen nicht angreifen, und daß jene Enzyme, welche eine Spaltung bewirken, wie z. B. Takadiastase, die Amylosen bis zur Glucose abbauen.

Ich konnte zeigen, daß das diastatische Ferment des Pankreassaftes die α -Tetramylase und die Diamylase sehr schnell in reduzierenden Zucker überführt; die nähere Untersuchung desselben steht noch aus. Da aber während der Einwirkung des Pankreassaftes auf die Amyloselösung sich deren optisches Drehvermögen nicht wahrnehmbar ändert, so darf daraus mit ziemlicher Bestimmtheit der Schluß gezogen werden, daß der sich bildende, reduzierende Zucker Maltose ist. Denn Maltose hat ungefähr dieselbe spez. Drehung wie α -Tetramylase und Diamylase (Maltose + 137,5°, Tetramylase + 133°, Diamylase 136,6°, während Traubenzucker, der noch in Frage kommen könnte, in Wasser die Enddrehung + 52,5° hat).

¹²⁾ 283, 360 [1894]; B 28, 783 [1895].

¹³⁾ Soc. 101, 1394 [1912].

¹⁴⁾ Chem. Ztg. 11, Rep. 147 [1817].

¹⁵⁾ B. 21, Ref. 454 [1888].

¹⁶⁾ Helv. 3, 460 [1920].

¹⁷⁾ Soc. 120, 1744 [1921].

¹⁸⁾ Helv. 5, 1. Heft [1922].

¹⁹⁾ B. 46, 2974 [1913].

Dieser enzymatische Abbau bedarf noch einer gründlicheren Untersuchung, namentlich auch deshalb, weil es bisher noch nicht gelang, ihn quantitativ zu gestalten. Aber die Tatsache, daß man mit stärke-spaltenden Fermenten auch die Diamylose hydrolisieren kann, ist an sich schon wichtig; denn bei der ungemein großen Spezifität der Kohlenhydrat spaltenden Enzyme ist diese Erscheinung ein Grund mehr, daß Stärke, Diamylose und α -Tetramylose sich sehr nahe stehen. Es ist allerdings noch nicht bewiesen, daß in beiden Fällen genau dieselben Enzyme in Reaktion treten; der Pankreassaft enthält deren viele.

β -Hexamylose und α -Oktamylose wurden von unserem Diastasepräparat nicht angegriffen; es ist dies ein erneuter Beweis dafür, daß die Spezifität der Diastase eine sehr große ist und daß die Polymerisationsart und Polymerisationsgröße der Anhydromaltose auf die Angreifbarkeit einen entscheidenden Einfluß ausüben.

Durch die vorstehenden Ausführungen ist gezeigt worden, daß die Analogie zwischen Stärke und α -Amylosen in physikalischer, chemischer und biologischer Hinsicht eine sehr weitgehende ist, und daß alle Beobachtungen die Auffassung stützen, welche die Stärke als polymere Form der Diamylose anspricht. Nur über den Polymerisationsgrad, über den Faktor x in der Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_x$ ist noch nichts Näheres gesagt worden. Darüber erfahren wir nun etwas durch das Studium der

E. Verbrennungswärmen der Amylosen und der Stärke.

Die Verbrennungswärmen der verschiedenen Aldoheptosen sind, soweit sie bestimmt sind, unter sich sehr ähnlich. So beträgt z. B. die Verbrennungswärme für 1 g Glucose 3743 cal., für 1 g Fruktose 3755 cal. Auch die Verbrennungswärmen der aus zwei Hexoseren bestehenden Disaccharide sind unter sich fast gleich: für 1 g Rohrzucker fand man 3955 cal., für 1 g Milchsücker 3952, für 1 g Maltose 3949 cal. — Es zeigt sich also hier die auch an vielen anderen organischen Verbindungen festgestellte Erscheinung, daß die Verbrennungswärme in erster Linie von der Bruttozusammensetzung und — wenigstens bei relativ gesättigten Verbindungen — nur in untergeordneter Weise von Konstitution und Konfiguration abhängt.

Wir wollen für die folgenden Berechnungen als Verbrennungswärme von 1 g Glucose 3743 cal., als Verbrennungswärme von 1 g eines Zuckers der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ den Mittelwert 3953 cal. ansetzen.

Zwei Glucosereste vereinigen sich unter Austritt von 1 Mol. Wasser zu einem Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$. Hierbei steigt die Verbrennungswärme von 3743 cal. auf 3953 cal., nimmt also um 210 cal. zu; dies ist experimentell festgestellt. Wenn also auf zwei Glucosereste 1 Mol. Wasser au tritt, steigt die Verbrennungswärme um 210 cal.

Vereinigen sich drei Glucosemolekel zu einem Trisaccharid $C_{18}H_{32}O_{16}$, so treten dabei auf drei Traubenzuckerreste berechnet 2 Mol. Wasser aus, auf zwei Traubenzuckerreste somit $1\frac{1}{3}$ Mol. Wasser. Da der Austritt von 1 Mol. H_2O auf zwei Glucosereste die Verbrennungswärme um 210 cal. erhöht, so wird bei Austritt von $1\frac{1}{3}$ Mol. H_2O diese voraussichtlich um $210 \times 1\frac{1}{3} = 280$ cal. ansteigen. Ein Trisaccharid $C_{18}H_{32}O_{16}$ sollte darum die Verbrennungswärme $3743 + 280 = 4023$ cal. besitzen. Nun ist die Verbrennungswärme des Trisaccharids Raffinose schon längere Zeit bekannt; sie beträgt für 1 g 4021 cal., was somit mit unserer Vorausberechnung gut übereinstimmt.

Wenn nun die Verbrennungswärmen in einer aus immer mehr und mehr Traubenzuckerresten sich aufbauenden Saccharidreihe mit derselben Regelmäßigkeit wachsen — und es ist kaum ein Grund vorhanden, warum es nicht sein sollte —, so kann man für jedes einzelne Glied in ähnlicher Weise die Verbrennungswärme vorausberechnen. Diese beträgt dann für

1 g $C_{24}H_{44}O_{21}$ 4058 cal.

1 g $C_{30}H_{52}O_{26}$ 4079 „

1 g $C_{60}H_{102}O_{51}$ 4121 „

1 g $C_{120}H_{202}O_{101}$ 4142 „

1 g $C_{\infty}H_{\infty}O_{\infty}$ 4163 „

Nun hat aber die Stärke die Verbrennungswärme 4183 cal., d. h. diese ist größer als selbst ein aus einer unendlich langen Traubenzucker-kette bestehendes Polysaccharid nach der soeben durchgeführten Berechnung haben könnte — immer vorausgesetzt, daß auch in sehr langen Ketten die Verbrennungswärmen regelmäßig ansteigen. Darum schließt auch die Verbrennungswärme der Stärke für dieses Kohlenhydrat die Kettenformel aus; die nun auf drei verschiedenen Wegen als unmöglich charakterisiert ist: durch die Ergebnisse der Acetyl-bromidsplittung, die Zusammensetzung der Natriumhydroxydstärke und durch die Verbrennungswärme. —

Die Verbrennungswärmen der Amylosen, die auf meine Veranlassung von Herrn Direktor Dr. Schlüpfer und Dr. Gschwind in der Schweiz, Prüfungsanstalt für Brennstoffe, bestimmt worden sind, belaufen sich für

1 g Diamylose 4235 cal.

1 g Tetramylose 4186 „

1 g Hexamylose²⁰⁾ 4165 „

1 g Oktamylose 4610 „

²⁰⁾ An Stelle der nicht vorhandenen Hexamylose mußte β -Hexamylose verwendet werden. Wenn sich auch die Verbrennungswärmen der beiden Hexamylosen wahrscheinlich nicht stark unterscheiden werden, muß doch auf die

In der Polymerisationsreihe Diamylose, Tetramylose, Hexamylose, Oktamylose verläuft die Polymerisation zur Tetramylose und vielleicht auch noch zur Hexamylose schwach exotherm, nachher sehr stark endotherm. Die Oktamylose hat mit ihren 4610 cal. von allen bekannten Kohlenhydraten die größte Verbrennungswärme. Es ist vorauszusagen, daß eine noch höher polymere Form wie die Oktamylose in dieser Polymerisationsreihe wahrscheinlich gar nicht zu fassen sein wird, oder dann sehr unbeständig wäre, da sie mit Energie überladen sein müßte.

Weiter ist daraus zu entnehmen, daß die Stärke mit ihrer Verbrennungswärme 4183 cal. nicht ein höheres Glied der α -Amylosenreihe sein kann, denn ihre Verbrennungswärme müßte dann größer sein. Man kann die Stärke daher nur als ein Glied einer mit der α -Amylosenreihe isomeren Polymerisationsreihe des Maltoseanhydrids ansprechen.

Wie groß ist ihr Polymerisationsgrad? Ganz Sicheres läßt sich aus der Verbrennungswärme nicht aussagen; dies wäre nur möglich, wenn noch andere Glieder in der Polymerisationsreihe Diamylose-Stärke bekannt wären. Sind die Verbrennungswärmen in dieser Polymerisationsreihe ähnlich wie in derjenigen der Amylosen, so wird für die Stärke am wahrscheinlichsten der Polymerisationsgrad einer Tetramylose oder Hexamylose, und ihre Formel wäre zu schreiben $(C_{12}H_{20}O_{10})_2$ oder $(C_{12}H_{20}O_{10})_3$.

Stichhaltige Gründe, die dagegen sprechen würden, sind zurzeit nicht bekannt, wohl aber lassen sich solche nennen, die diese Auffassung stützen: vor allem die Molekulargewichtsbestimmungen der Methylstärke, die auf Molekulargewichte von 900–1200, somit auf die Formel $[C_{12}H_{20}O_{10}(CH_3)]_2$ oder $[C_{12}H_{20}O_{10}(CH_3)]_3$ hinweisen, ferner vielleicht die Molekulargewichtsbestimmung der „löslichen Stärke“ in Chloralhydrat, die von Beckmann und Maxim²¹⁾ ausgeführt worden ist und das Molekulargewicht $(C_{12}H_{20}O_{10})_2$ ergeben hatte. Jedenfalls weisen alle diese Beobachtungen darauf hin, daß der Polymerisationsgrad der Stärke nicht hoch ist; ob in ihr di- oder tripolymeres Anhydromaltose vorliegt, ist eine Frage von sekundärer Bedeutung.

Wie hat man sich nun das kolloide Stärketeilchen oder Stärkekorn vorzustellen? Die Stärke ist ein kristallinierter Stoff, wie ich es bereits im Sommer 1920 ausgesprochen habe, und wie fast gleichzeitig von P. Scherrer einerseits und von R. O. Herzog und Janke andererseits durch röntgenspektroskopische Untersuchungen bewiesen wurde. Ich nehme nun an, daß der Stärkekristall aus polymeren Maltoseanhydridkomplexen, den Stärkemolekeln, aufgebaut ist, und daß diese im Kristall mit so starken Valenzkräften zusammengehalten werden, daß eine Kristallzertrümmerung sehr schwer gelingt und hierdurch eine hohe Polymerisation vorgetäuscht ist. Bisher ist es nie gelungen, die Stärke molar in Wasser zu verteilen, die Kristalle somit ganz zu zertrümmern; dies zeigt uns schon die Jodreaktion an. Dagegen ist es möglich, Stärkederivate herzustellen, die sich in einzelnen Lösungsmitte'n echt, molekular-dispers lösen. Weiter oben wurde auseinandergesetzt, daß dazu die Tetramethylstärke gehört.

Es ist also nicht die Stärkemolekel, die hochmolekular ist, sondern dieser sogenannte hochmolekulare Zustand wird vorgetauscht, weil infolge der ungemein großen Kristallbildungskräfte der Stärkemolekel fast immer nur kolloide Stärketeilchen, oder Stärkekriställchen zur Beobachtung kommen.

Über die beim Stärkeauf- und -abbau in den Pflanzen stattfindenden Energiemessungen erhalten wir auf Grund der neuen Anschauung über den Stärkebau und die Verbrennungswärmen der in Fragestehenden Kohlenhydrate ein recht anschauliches Bild. Die Hauptarbeit bei der Synthese der Stärke aus Glucose wird in zwei Stufen geleistet: zuerst wird Glucose in endothermer Reaktion zu Maltose, dann Maltose in endothermer Reaktion zu Maltoseanhydrid (Verbrennungswärme 4245 cal.), hierauf erfolgt in schwach exothermer Reaktion die Polymerisation zu Stärke (4183 cal.). Bei der Stoffspeicherung, der Stärkebildung, findet also gleichzeitig auch eine Energie-speicherung statt. Dieser Vorgang spielt sich in der Periode der reichlicher Ernährung der Pflanze ab. Während des Stärkeabbaues zur Glucose wird Energie zurückgewonnen, nachdem zuerst durch eine geringe Arbeitsleistung die Entpolymerisation der Stärke zum Maltoseanhydrid eingeleitet worden ist.

2. Das Glycogen.

Die Rolle, welche Stärke im pflanzlichen Organismus spielt, übernimmt im Tierreich das Glycogen; es ist der Kohlenhydratreservestoff des Tieres, kommt aber bisweilen auch im Pflanzenreich vor, besonders in verschiedenen Pilzarten.

Es ist schon lange bekannt, daß sich Stärke und Glycogen in ihrem rein chemischen Verhalten kaum voneinander unterscheiden: beide Kohlenhydrate werden durch Diastase in Maltose, durch Säurehydrolyse in Glucose, durch den Bacillus macerans in die kristallisierten Amylosen verwandelt, die auch annähernd in denselben quantitativen Verhältnissen aus Stärke und Glycogen gewonnen worden sind. Der Unterschied zwischen Stärke und Glycogen liegt in zwei physikalisch-chemischen Eigenschaften: die Jodreaktion fällt beim Glycogen rotbraun, nicht blau aus, und Glycogen kleistert im Wasser nicht.

Möglichkeit einer Differenz hingewiesen werden. Die folgenden Betrachtungen sind übrigens in zweckentsprechender Weise zu modifizieren, falls eine spätere Prüfung ergeben sollte, daß die α -Oktamylose eine andere Molekulargröße hat.

²¹⁾ B. 47, 2875 [1914].

Ich wandte nun dieselben Untersuchungsmethoden, die wir bei der Stärke benützt hatten, auch auf Glycogen an; hierbei sahen wir, daß das Glycogen sich dabei bis in die Einzelheiten hinein wie Stärke verhielt. Das Methylglycogen, in gleicher Weise wie Methylstärke dargestellt, war der letzteren in Zusammensetzung und Eigenschaften so ähnlich, daß es aus der Untersuchung eines solchen Präparates nicht möglich wäre zu entscheiden, ob es aus Glycogen oder Stärke dargestellt worden ist.

Die Acetylbromidspaltung des Glycogens führte bei Anwesenheit von wenig Eisessig zu Acetobrommaltose; auch hierin besteht gegenüber Stärke kein Unterschied.

Die Natriumhydroxyd-Additionsverbindung des Glycogens hat die gleiche Zusammensetzung wie die Natriumhydroxydstärke, auf den Komplex $C_{12}H_{20}O_{10}$ trifft 1 Mol. NaOH.

Die Schlüsse, welche weiter oben aus dem vollkommen analogen Verhalten der Stärke für deren Konstitution abgeleitet worden sind, werden daher für das Glycogen in gleicher Weise gelten; auch Glycogen kann nur eine polymere Form des Maltoseanhydrids sein. Den Unterschied zwischen Stärke und Glycogen könnte man nun darin suchen, daß der Polymerisationsgrad oder die Polymerisationsart in den beiden Kohlenhydraten verschieden sind. Dies ist sehr wohl möglich, wenn auch die genau gleichhohen Verbrennungswärmen von Stärke und Glycogen einen sehr wesentlichen Unterschied in der Höhe des Polymerisationsgrades wenig wahrscheinlich machen. Man muß daran denken, daß die zwischen Stärke und Glycogen bestehenden äußeren Unterschiede auch noch eine andere Ursache haben könnten.

Seit den Untersuchungen von Maquenne und seinen Mitarbeitern unterscheidet man in der Stärke zwei Anteile: die Amylose (nicht zu verwechseln mit den kristallisierten Amylosen) und das Amylopektin. Sie werden durch gewisse Lösungs- und Quellungs Vorgänge getrennt und unterscheiden sich darin, daß die Amylose durch Jod blau gefärbt wird und in heißem Wasser nicht kleistert, Amylopektin aber mit Jod weinrot wird, und im Wasser erhitzt, Kleisterbildung zeigt. Die beiden Substanzen verhalten sich beim chemischen Abbau durchaus analog: der diastatische Abbau führt bei beiden zu Maltose, die Gärung mit dem *Bacillus macerans* zu den kristallisierten Amylosen, die Acetylbromidspaltung zu Acetobrommaltose. Sie stehen unter sich also in einem ähnlichen Verwandtschaftsverhältnis wie Stärke und Glycogen, bei beiden Paaren beschränken sich die Unterschiede vornehmlich auf die Farbe der Jodreaktion und auf die Quellungs-fähigkeit. Eine scharfe Trennung zwischen Amylosen und Amylopektin scheint kaum zu gelingen, wenigstens scheint es ganz von der Arbeitsmethode abzuhängen, ob man mehr Amylose oder mehr Amylopektin erhält (Maquenne 80–85% Amylose, Gatin Gruzewka 50%, Samec 17%).

Nun hat Samec²²⁾ gezeigt, daß das Amylopektin immer etwas Phosphor und Kationen enthält (in seinen Präparaten 0,175% P_2O_5) und J. J. L. Zwickler²³⁾ wies ebenfalls nach, daß darin Spuren von Kationen (Calcium und Kalium) enthalten sind. Amylose ist frei davon. Diese kleinen Mengen von Phosphor und Kationen können nur geringen Beimengungen fremdartiger Stoffe angehören, die in der Stärke enthalten sind, denn bei ihrer geringen Quantität ist zwischen ihnen und dem Grundkörper der Stärke, dem Maltoseanhydrid, eine vernünftige stöchiometrische Beziehung natürlich nicht denkbar. Übrigens schwanken nach Zwickler Menge und Art des Fremdstoffes mit der Art der untersuchten Stärke.

Es scheint daher, daß diese schwer abtrennbaren Beimengungen im Amylopektin die Unterschiede in der Quellbarkeit und in der Jodreaktion hervorrufen, die zwischen Amylose und Amylopektin vorhanden sind²⁴⁾. Es hat dies nichts Auffallendes an sich, denn es ist in der Kolloidchemie eine ganz geläufige Erscheinung, daß gerade Quellung und Kolloidfarbe schon durch Spuren von Salzen, Säuren und Basen wesentlich verändert werden können; und man hat auch schon experimentell festgestellt, daß z. B. die Jodreaktionen der Stärke oder der Cholsäure in ihrer Farbe variieren, von blau nach braun umschlagen können, wenn sie sich bei Anwesenheit bestimmter Salze abspielen²⁵⁾.

Auch die Unterschiede zwischen Stärke einerseits und Glycogen andererseits sind nicht größer und nicht anderer Art, als diejenigen zwischen Amylose und Amylopektin, sie beschränken sich auf die Unterschiede in Quellung und Farbe der Jodreaktion. Man wird daher die Möglichkeit nicht von der Hand weisen können, daß auch diese Differenzen nur durch die Anwesenheit oder das Fehlen irgendwelcher minimaler Beimengungen ausgelöst werden und Stärke und Glycogen im übrigen identisch sind.

Dieser Gedanke hat etwas ungemein Reizvolles, da so die Kohlenhydrat-Reservestoffbildung in Pflanzen und Tieren auf vollkommen gleiche Grundlage gestellt und aus einheitlichem Gesichtspunkt heraus erklärt werden kann. In den letzten Jahren sind immer mehr Beispiele bekannt geworden, daß lebenswichtige chemische Umsetzungen im Tier- und Pflanzenleben in derselben Weise ablaufen, so daß wir die Hoffnung haben dürfen, daß die Gesetze, welche solche Prozesse beschreiben, immer einheitlicher und allgemeiner formuliert werden können.

²²⁾ Kolloidchem. Beihefte 5, 141 [1913], 6, 231 [1914]; 8, 33 [1916]; 10, 304 [1919]; 13, 165, 272 [1921]; C. R. 172, 1079 [1921].

²³⁾ Rec. 40, 605 [1921].

²⁴⁾ Zwickler führt das Quellungsvermögen des Amylopektins auf die Kationen besonders auf das Kalium zurück.

²⁵⁾ Burgstaller, Ch. Zt. 36, 589 [1912]; Harrison, Ch. Zt. 34, 1264 [1910]; B. 28, 386 [1895].

3. Inulin.

An Stelle von Stärke tritt bekanntlich in einigen Pflanzen als Reservestoff das Inulin auf. Auch dieses gehört zu den sogenannten zuckerunähnlichen Polysacchariden; bei allen hydrolytischen Prozessen liefert es ausschließlich Fruktose.

Seine Formel wurde von älteren Autoren $(C_6H_{10}O_5)_x + H_2O$ geschrieben (z. B. Kiliani $(C_6H_{10}O_5)_6 + H_2O$ ²⁶⁾, Brown und Morris $(C_6H_{10}O_5)_{12} + 2 H_2O$ ²⁷⁾, Düll und Lintner $(C_6H_{10}O_5)_8 + H_2O$ ²⁸⁾, die somit ähnlich wie für die Stärke Kettenstruktur annahmen. Neuerdings²⁹⁾ haben Irvine und Steele neben einer Kettenformel auch diejenige eines Tetrafruktoseanhydrids oder eines polymeren Fruktoseanhydrids erwogen.

Ich begann die Untersuchung des Inulins mit dessen Methylierung, und fast gleichzeitig berichteten hierüber auch Irvine und Steele²⁹⁾.

Wir konnten mit Dimethylsulfat und Barytwasser etwas mehr als 2 OCH₃-Gruppen, auf den Komplex $C_6H_{10}O_5$ berechnet, einführen, und dieses Produkt ließ sich dann mit Jodmethyl und Silberoxyd bis zu Ende methylieren. Es hatte dann 45,6% OCH₃ und entsprach der Formel $(C_6H_7O_3[OCH_3])_x$.

Das Trimethylinulin ist in Alkohol, Chloroform, Aceton und auch in Äther gut löslich. In kaltem Wasser löst es sich leichter als in heißem. Die wässrigen Lösungen sind aber trüb. Sie lassen sich indessen ultrafiltrieren, wobei allerdings ein Teil des Methylinulins vom Filter zurückgehalten wird. Das Filtrat ist klar und optisch leer; es zeigt im Ultramikroskop keine Kolloidteilchen. Aber schon beim Einengen einer solchen Lösung bei 30° im Vakuum tritt wieder Trübung ein, es bilden sich also von neuem größere Kolloidpartikel. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei der Tetramethylstärke; es gelingt, einen Teil des Trimethylinulins echt zu lösen, aber die Verbindung neigt sehr zur Kolloidbildung und zwar stärker als methylierte Stärke.

Den Molekulargewichtsbestimmungen des Trimethylinulins in Wasser, bei denen wir Werte von 2600–2000 fanden, kann darum keine große Bedeutung beigemessen werden. Vertrauenerweckender sind diejenigen in Phenol, worin sich Trimethylinulin leicht auflöst. Sie führten zu den Molekulargewichten 1650, 1711, 1890. Diese dürfen aber nur als Maximalwerte betrachtet werden, da noch keine Garantie besteht, daß wirklich molekulare Verteilung des Trimethylinulins ohne Assoziation im Lösungsmittel vorhanden ist. Dagegen wird man größere als die gemessenen Werte als wirkliches Molekulargewicht ausschließen dürfen, weil wiederholt festgestellt worden ist, daß die Molekulargewichtsbestimmung methylierter Anhydrozucker als Methode zulässig ist (beispielsweise bei der Tetramethylamylose), und auch die der methylierten Stärke richtige Resultate gibt.

Das Verhalten des Inulins ist in vielen Richtungen ein der Stärke so ähnliches, daß man a priori annehmen darf, die beiden Kohlenhydrate seien nach demselben Prinzip aufgebaut, und das Inulin stelle auch die polymere Form eines Anhydrozuckers dar. Um über die Art dieses Anhydrozuckers Aufschluß zu erhalten, stellten wir das Natriumhydroxydinulin in derselben Art her, wie wir Natriumamylosen, -Stärke, und -Glycogen gewonnen hatten. Die Zusammensetzung des Natriumhydroxydinulins entspricht der Formel $(C_6H_9O_4NaOH)_x$, diejenige des Kaliumhydroxydinulins der Formel $(C_6H_9O_4KOH)_x$. Nach den oben entwickelten Ausführungen kann man hieraus nur die Folgerung ableiten, daß das Inulin die polymere Form eines Grundkörpers $(C_6H_{10}O_5)$ ist, wobei dieser Grundkörper ein Fruktoseanhydrid sein muß. Inulin ist also die polymere Form eines Monosaccharidanhydrids und nicht, wie Stärke und Glycogen, eines Disaccharidanhydrids. Das ist der charakteristische Unterschied im Aufbau der drei Reservestoffe. Es wird jetzt ohne weiteres verständlich, warum es noch nie gelungen ist, aus Inulin bei hydrolytischen Prozessen einen anderen Zucker zu gewinnen als Fruktose; einem Disaccharid ist man noch nie begegnet. Und auch bei der Acetylbromidspaltung des Inulins, die wir vornahmen, konnten wir nur die Bildung von Fruktosederivaten nachweisen. Da Acetylbromid glucosidische Bindungen bei tiefer Temperatur nur sehr wenig oder gar nicht angreift, hätte man mit größter Wahrscheinlichkeit hierbei Disaccharidderivate erhalten sollen, sofern ein solches in der Fruktose vorgebildet gewesen wäre. Die Ergebnisse der Acetylbromidspaltung des Inulins stützen daher die Auffassung, daß im Inulin polymeres Fruktoseanhydrid $(C_6H_{10}O_5)_x$ vorliegt.

Über die Höhe des Polymerisationsgrades des Inulins könnte man möglicherweise aus den Molekulargewichtsbestimmungen des Methylinulins oder den von Pringsheim am acetylierten Inulin durchgeführten Aufschluß erhalten. Ich habe aber bereits auf die Bedenken hingewiesen, die ich in dieser Beziehung gegen unsere Molekulargewichtsbestimmung des Trimethylinulins hege, und auch die Molekulargewichtsbestimmung des Triacetylulins ist mit Vorsicht zu verwenden, seit wir die Beobachtung machten, daß solche Bestimmungen an acetylierten Anhydrozuckern in manchen Fällen recht trügerische Resultate ergeben.

Aus diesen Gründen bin ich der Ansicht, daß in bezug auf den Polymerisationsgrad des Inulins heute die Akten noch nicht geschlossen sind, wenn auch die Übereinstimmung in den Ergebnissen, welche die Molekulargewichtsbestimmungen von acetyliertem und methyliertem Inulin zeigten, gewiß nicht übersehen werden darf.

²⁶⁾ A. 205, 145 [1880].

²⁷⁾ Chem. Ztg. 19, 166.

²⁸⁾ B. 24, Ref. 723 [1891].

²⁹⁾ Soc. 117, 1474 [1920].

4. Cellulose.

Über die Konstitution der Cellulose ist schon sehr viel gearbeitet, und noch mehr geschrieben worden. Ich brauche auf die zahlreichen älteren Theorien über Celluloseaufbau hier nicht einzugehen, da sie heute als überholt gelten dürfen und ihre Geschichte und Entwicklung kürzlich von zwei Seiten trefflich geschildert worden sind: von E. Heuser in seinem Lehrbuch der Cellulosechemie³⁰⁾ und durch H. Hibbert im Journal of Industr. and Engineering Chemistry³¹⁾.

Die Cellulose läßt sich durch Säurehydrolyse fast quantitativ in Glucose verwandeln, wie Willstätter und Zechmeister³²⁾, E. Heuser und Boedecker³³⁾ und G. W. Monier-Williams³⁴⁾ gezeigt haben. Dagegen ist es viel schwieriger, den Abbau der Cellulose bei gut charakterisierten Zwischenstufen festzuhalten. Bis heute ist das einzige sicher einheitliche Zwischenprodukt, das man isolieren konnte, die Cellobiose geblieben, die Franchimont in Form des Acetates aus Cellulose durch sog. Acetolyse vor längerer Zeit zum ersten Male herstellte. Die Acetolyse führten Franchimont sowie später Ost, Skraup und Schliemann u. a. mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure aus. Die Ausbeute an Cellobioseacetat, die bei der Acetolyse erhalten wird, ist jedoch weit von der theoretisch möglichen entfernt; nimmt man die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur vor, so kann man 37–43%, bei 105° nur etwa 15% derjenigen Cellobioseacetatmenge isolieren, die man theoretisch erhalten könnte, wenn die Cellulose ganz aus Cellobioseresten bestehen würde.

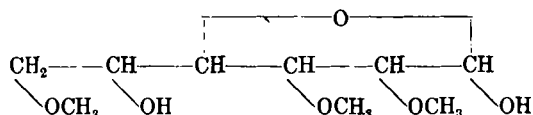
Da nun die Bedingungen der Acetolyse derartige sind, daß hierbei ohne Zweifel ein Teil der bereits gebildeten Cellobiose weiter in Glucose zerfällt, und nur unter Berücksichtigung dieses Anteils etwas über die in der Cellulose vorkommende Menge von Cellobiose ausgesagt werden kann, so habe ich folgende Versuche durchgeführt. Es wurde Oktacetylcellobiose unter den gleichen äußeren Bedingungen mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelt wie Cellulose selbst. Hierbei fanden wir, daß bei 105° Reaktionstemperatur und einer Hydrolysendauer von 1/2 Minute 70% Acetylcellobiose zerstört werden, und da man unter denselben Reaktionsbedingungen aus Cellulose 15% Acetylcellobiose gewinnt, so können diese konsequenterweise höchstens auch nur 30% der in der Cellulose vorgebildeten Cellobiose repräsentieren. Dies führt zum Schluß, daß in der Cellulose mindestens gegen 50% Cellobiose vorgebildet sein müssen. Diese Zahl bedeutet einen unteren Schwellenwert, einen Minimalwert; der wirkliche Prozentgehalt der Cellulose an Cellobioseresten kann nicht kleiner sein, sehr wohl aber größer, sofern nämlich die Acetolyse der Cellulose noch anderen Störungen ausgesetzt ist als diejenige der Cellobiose.

Auf ähnlichem Wege ist kurz nach uns K. Freudenberg zu demselben Resultat gekommen; er fand, daß in der Cellulose im Minimum 50–60% Cellobiose enthalten sind.

Leider gibt auch die Acetylhydromidspaltung, die für die Konstitutionserforschung der Stärke so ausgezeichnete Dienste geleistet hatte, bei der Cellulose unbefriedigende Resultate. Erst bei etwa 30–40° tritt der Umsatz ziemlich schnell ein und man erhält dabei neben sehr wenig Acetobromglucose hauptsächlich Acetobromcellobiose, indessen ist die Ausbeute schlecht, und der Verlauf der Acetylhydromidspaltung für die Beurteilung des Celluloseaufbaues daher von geringem Wert.

Die Spaltung der methylierten Cellulose, die von verschiedenen Seiten experimentell bearbeitet worden ist, hat bisher ebenfalls wenig positive Resultate gefördert. Meistens sind amorphe Abbauprodukte erhalten worden, deren Zusammensetzung wenig aussagt, und die keine Gewähr für Einheitlichkeit bieten. Wenn irgendwo, so ist in der Zuckergruppe ein grenzenloses Mißtrauen gegen jeden amorphen Körper berechtigt; in Mischungen können sich die Eigenschaften der Komponenten bis zur Unkenntlichkeit verwechseln, und eine Trennung der Bestandteile wird fast unmöglich. Ich habe kürzlich bei Gelegenheit der Synthese kristallisierter Gerbstoffe ein drastisches Beispiel dieser Art aufgefunden³⁵⁾.

Auch die durch Hydrolyse methylierter Cellulose gewonnene kristallisierte Trimethylglucose



wird leider in geringer Menge erhalten.

Die Verbrennungswärme der Cellulose beträgt für 1 g 4183 cal; sie ist somit gleich hoch wie diejenige der Stärke. Weiter oben ist auseinander gesetzt worden, daß eine Verbindung, deren Molekel einzig aus einer Kette glucosidisch aneinandergeketteter Glucosereste besteht, theoretisch eine so große Verbrennungswärme nicht besitzen darf. Man wird darum auch bei der Cellulose die Kettenformel zugunsten einer Anhydridformel aufgeben müssen.

Tatsächlich verhält sich die Cellulose auch wie ein polymerer Anhydrozucker; so gibt sie wie die polymeren Amylosen, wie Stärke, Glycogen und Inulin mit Natriumhydroxyd eine Additionsverbindung. Diese entsteht z. B. bei der täglich technisch durchgeführten Mercerisation der Baumwolle. Man hat bis zum heutigen Tage darüber diskutiert, ob bei der Mercerisation eine Addition oder Adsorption der Natronlauge an Cellulose stattfindet. Brieggs, Thiess, Hübner und Telscher, Leighton, Miller sprachen sich für die Adsorptionstheorie aus, Mercer, Thiele, Gladstone, Vieweg, Cross und Bevan, Haupt für das Vorliegen chemischer Additionsverbindungen. Ich selbst muß mich der letzteren Auffassung anschließen, denn einmal bestätigten unsere eigenen Versuche die Angaben von Gladstone und Vieweg, daß aus genügend konzentrierter Natronlauge von Cellulose immer gleich viel Natronlauge aufgenommen wird, so viel als der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot \text{NaOH}$ entspricht, und dann sprechen auch Analogiegründe dafür; denn die AlkaliAmylosen, Alkalistärke und Alkaliiulin sind sicher richtige Molekülverbindungen dieser Anhydrozucker mit NaOH, und die Cellulose wird sich daher wohl ähnlich verhalten.

Wenn Cellulose aus verdünnter Natronlauge weniger Natriumhydroxyd aufnimmt, so ist dies nichts Befremdendes, denn die Alkalicellulose teilt mit sehr vielen anderen Molekülverbindungen die Eigenschaft, durch die Gegenwart von viel Wasser ganz oder teilweise in die Komponenten zu dissoziieren.

Die Zusammensetzung der Natriumhydroxydcellulose ist also $(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot \text{NaOH})_x$ und dieser Umstand, zusammen mit der an den polymeren Amylosen, der Stärke und dem Inulin abgeleiteten Erfahrung, daß von polymeren Anhydrozuckern 1 Mol NaOH pro Grundkörper aufgenommen wird, besagt, daß die Cellulose eine polymere Form eines Bioseanhydrids $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ ist, als welches nur Anhydrocellobiose in Frage kommt. Die Celluloseformel ist darum zunächst zu schreiben $(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10})_x$.

Da die Verbrennungswärme der Cellulose gleich groß ist wie diejenige der Stärke, so kann aus analogen Gründen, wie sie bei der Stärke entwickelt worden sind, für die Cellulose mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß das Cellobioseanhydrid in ihr auch in niedrigem Polymerisationszustand vorliegt. R. O. Herzog und W. Janke haben dann aus dem Röntgendiagramm der Cellulose berechnen können, daß der Grundkörper, dessen Symmetrie im Cellulosekristall immer wiederkehrt, die Größe $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2$ besitzt. Daraus wäre der Schluß zu ziehen, daß das Cellulosemolekül ein dimeres Cellobioseanhydrid $(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10})_2$ darstellt. Auf jeden Fall darf der Polymerisationsgrad als klein angesehen werden.

Die Cellulosefaser fasse ich — ähnlich wie das Stärkekorn — als einen aus polymeren Cellobioseanhydridkomplexen aufgebauten Kristall auf. Die den Kristall zusammenhaltenden Kristallvalenzkräfte sind so groß, daß sie nahe an jene Valenzkräfte heranreichen, die den Zusammenhalt der polymeren Moleküle bewirken und in diesen selbst tätig sind. Deshalb wird es schwierig sein, Reagenzien zu finden, die eine Kristallzertrümmerung bewirken, ohne die Cellulosemolekel und die Cellobioseanhydridkomplexe anzugreifen. Infolge dieser stark ausgebildeten Kristallvalenzen ist ein hoher Polymerisationszustand der Cellulose vorgetäuscht, der indessen, wie wir gesehen haben, in Wirklichkeit nicht besteht.

Es ist mein Bestreben gewesen, in den voranstehenden Ausführungen zu zeigen, daß man auch solchen relativ komplizierten Naturstoffen, wie sie die zuckerunähnlichen Kohlehydrate sind, deren Synthese uns vorläufig verschlossen bleibt, auf organisch-analytischem Wege zu Leibe rücken kann. Die Untersuchungsmethoden, die wir verwendeten, sind neu, und ihre Resultate wurden zum Teil — Zusammensetzung der Alkali-Anhydrozucker — erst dadurch verwertbar, daß wir die zuckerunähnlichen Polysaccharide als eine Gruppe verwandter Körper behandelten.

Für wertvolle Hilfe danke ich meinen Mitarbeitern, den Herren Dr. C. Nägeli, Dr. Fr. Widmer, Alex. P. Smirnoff, Dr. H. Salomon, H. Hoffmann, Frl. Lina Lang, Herren A. Wälti, M. Staub, J. Peyer, O. Hurwitz und Frl. E. Bürklin. [A. 22.]

Biosynthetischer Kohlenstoffbrückenbau.

Von CARL NEUBERG, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 18./1. 1922.)

Im vergangenen Weltkriege haben wir Deutschen am eigenen Körper die Erfahrung machen müssen, daß infolge des lange anhaltenden Mangels an Fett andere Stoffe, insbesondere die Kohlenhydrate, in unserer Ernährung die Lipide weitgehend ersetzen können. Dem Biochemiker ist das Problem der Bildung von Fett aus Zucker schon lange geläufig. Die Fettmast unserer Nutztiere ist ein anschauliches Beispiel für diesen Vorgang. Auf welchem Wege jedoch die Zuckerarten zu Fett werden, mit anderen Worten, wie diese sauerstoffreichen Gebilde, die hauptsächlich der 6-Kohlenstoffreihe angehören, durch eine weitgehende Reduktion und Kondensation in Substanzen mit 16 und 18 Kohlenstoffatomen, in die eigentlichen Fettsäuren und Hauptbestandteile der Lipide, übergehen, ist im einzelnen nicht bekannt

³⁰⁾ Berlin 1921. ³¹⁾ Bd. 13, p. 256, uff. ³²⁾ Bd. 46, 2401 [1913].

³³⁾ Zt. Ang. 34, 461 [1921]. ³⁴⁾ Soc. 119, 803 [1921].

³⁵⁾ Helv. chim. Acta 5, Heft 1 [1922].