

# Zeitschrift für angewandte Chemie

35. Jahrgang S. 345—352

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

4. Juli 1922, Nr. 53

## Problematisches aus der Polysaccharidchemie.

Von HANS PRINGSHEIM, Berlin.

Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 8.5. 1922.)

Beim Ausbau eines neuen und dem Experiment schwer zugänglichen Gebietes, wie dem der natürlichen Polysaccharide, kann man je nach Temperament und Gesinnungsart zwei Wege beschreiten: der eine eilt mit den werbenden Fahnen des Gedankenfluges den steilen Pfad der Spekulation hinauf und lehnt sich nur hier und da lose auf das Geländer des Experimentes, er sieht nur nach vorwärts und kommt so nicht in Gefahr, schwindlig zu werden und die Last seiner Spekulation beim Abstürzen zu zertrümmern; der andere klimmt mühevoll von Stufe zu Stufe, behutsam jeden Schritt anlehnnend, um lieber mit neuen Gewissenslasten beladen zum Experiment und seiner Wiederholung zurückzukehren, als vorschnell einen Schritt vor den anderen zu setzen. Denn nur wenigen, die ganz oben stehen, ist es gegeben, die experimentellen Errungenschaften so zu verwerten, daß sie ihnen alle Schlußfolgerungen abringen, ohne nachher zu weitgehendes widerufen zu müssen — und diesen Großen wollen wir uns nicht vergleichen.

Unter den Bearbeitern der modernen Polysaccharidchemie gehört Herr Karrer, wie aus seinem Aufsatz in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> „Untersuchungen über polymere Kohlenhydrate“ und seinen anderen Veröffentlichungen hervorgeht, gewißlich zur ersten Klasse<sup>2)</sup>. Es soll hier nicht diskutiert werden, ob sein alles Zweifelhafte mit großem Geschick beiseitesechendes Verfahren besser ist als das uns gegebene, mehrzögernd kritische. Am ehesten wird man sich wohl dahin einigen, daß sie sich ergänzen müssen. Deshalb sei es mir in diesen Zeilen gestattet, das Problematische in der bisherigen Lösung der Polysaccharidchemie zu enthüllen.

### 1. Stärke und Polyamylosen.

Vor zehn Jahren wurde die Beobachtung gemacht, daß die aus der Stärke durch den *Bacillus macerans* gebildeten kristallisierten „Dextrine“, wie die von mir aus ihnen durch depolymerisierende Acetylierung gewonnenen Abbauprodukte polymere Reihen zweier Ringzuckergrundkomplexe, der Di- und der Triamylose, darstellen<sup>3)</sup>. Im nächsten Jahre wurde die Anschauung vertreten<sup>4)</sup> und im folgenden noch eingehender begründet<sup>5)</sup>, daß die Stärke selbst ein durch Nebenvalenzen zusammengehaltener Komplex aus derartigen polymeren Ringzuckermolekülen darstelle. Diese Auffassung ist inzwischen auch auf die andern, früher für äußerst hochmolekular gehaltenen Polysaccharide übertragen worden, die ich im Gegensatz zu den mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln als Kristalloide erkennbaren niederen Polysacchariden, den Di-, Tri-, Tetra- usw. sacchariden als Polysaccharide zweiter Ordnung bezeichnen möchte. Dadurch ist man von der von alters her überkommenen Kettenformel dieser Polysaccharide abgekommen und man hat die Grundkomplexe, welche in ihnen durch Hauptvalenzen vereinigt sind, mit dem bezeichnenden Namen Elementarkörper belegt.

Bezüglich des Grundkörpers des Stärkemoleküls selbst bin ich in meinen Äußerungen zurückhaltend gewesen: Aus gewissen Gründen habe ich die „Triamylose“ zur Diskussion gestellt, ohne die Gründe zu verschweigen, die gegen diese Annahme sprachen. Auch heute scheint mir eine definitive Diskussion dieser Frage, wie ich zeigen werde, verfrüht; so verlockend es auch sein mag, die ganze Stärkechemie auf eine einfache Formel zu bringen, so trügt nach meiner Meinung die von Karrer<sup>6)</sup> vertretene Annahme, daß die Stärke ein polymeres Maltose-anhydrid, d. h. polymere Diamylose sei, nicht allen experimentellen Beobachtungen in entsprechender Weise Rechnung. Dagegen halte ich an der Anschauung fest, daß es nötig ist, die Frage nach der Betätigung der Nebenvalenzen, die für den Zusammenhang der Elementarkörper in den Polysacchariden verantwortlich sind, zu spezialisieren<sup>7)</sup>. Daß das Studium des Depolymerisationsvorganges resp. des „polymeren Zustandes“ die Chemie vor neue Aufgaben stellt, geht schon aus der Tatsache hervor, daß Karrer für seine Stärkechemie des Begriffes isomerer Polymerisationsreihen (des Maltoseanhydrids) bedarf<sup>8)</sup>.

Im übrigen wollen wir uns in unseren Erörterungen an die von Karrer gewählte Reihenfolge halten, um dem Leser den Vergleich zu erleichtern.

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 35, 85 [1922].

<sup>2)</sup> Vgl. dazu auch die neueste Mitteilung, Helv. chim. acta 5, 187 [1922].

<sup>3)</sup> B. 45, 2583 [1912].

<sup>4)</sup> B. 46, 2959 [1913].

<sup>5)</sup> L. V. St. 1914, 267; Die Naturwissenschaften 3, 95 [1915]; Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges. 27, 4 [1917]. Die Polysaccharide, Julius Springer, Berlin 1919.

<sup>6)</sup> Helv. chim. acta 4, 264 [1921].

<sup>7)</sup> Bezüglich der von Karrer, diese Zeitschrift 35, 85 [1922] angeführten Ausdrucksweise, verweise ich auf das Original B. 54, 3163 [1921].

<sup>8)</sup> Helv. chim. acta 4, 687 [1921].

Angew. Chemie 1922. Nr. 53.

### A. Methylierung der Stärke.

Von der von Karrer gewonnenen Tetramethylstärke halten wir zwei Beobachtungen fest: erstens, daß ihr Molekulargewicht nicht größer als 900—1200 sein kann, da die Molekulargewichtsbestimmungen, wie Karrer selbst anführt, Maximalwerte angeben; zweitens, daß die Stärke bei der Methylierung auf jeden Glucoserest nur zwei Methylgruppen aufnimmt; dasselbe fanden wir<sup>9)</sup> bei der  $\alpha$ -Tetraamylose, die dabei nicht depolymerisiert wird. Genau so verhält sich nach neuesten Untersuchungen<sup>10)</sup> die Diamylose, auch sie läßt sich nur bis zur Dimethylstufe methylieren. Es liegt deshalb nicht die von uns zur Diskussion gestellte Möglichkeit vor, etwa bei der durch den Methylrest durch unsere bisherigen Methoden nicht besetzbaren Hydroxylgruppe die Ursache für den polymeren Zusammenhang zu suchen. Dagegen kann das dritte Hydroxyl in der Octamethyl-tetraamylose durch die Acetylgruppe verestert werden, wie ja auch von allen Polyamylosen Triacylderivate bekannt sind. Es geht daher nicht an, die Schwierigkeit, welche durch die Verweigerung der Aufnahme des dritten Methylrestes entsteht, mit Karrer durch das Schlagwort der sterischen Ursache zu beseitigen.

Jedenfalls halten wir hier den von Karrer aus der Analogie bei der Methylierung der Stärke und der  $\alpha$ -Tetraamylose gezogenen Schluß fest, daß das Molekül der Naturstärke aus nicht mehr als 4—6 Glucoseresten aufgebaut ist.

### B. Die Acetylierung der Amylosen und Stärke.

Der von Karrer erbrachte Nachweis, daß die  $\alpha$ -Tetraamylose wie auch die Diamylose durch Acetylchlorid in Acetobrommaltose übergeführt werden kann, ist ohne Frage sehr bedeutungsvoll, da sie die Ringzucker so zum ersten Male in eine nachweisbare Beziehung zur Maltose setzt: für die Stärke selbst war die Aufspaltung zur Maltose, die gleichfalls durch das genannte Reagenz gelingt, schon durch den diastatischen Abbau gegeben.

Dagegen sind wir nicht der Meinung, daß sich die Acetylchloridspaltung der Polyamylosen in der von Karrer gewählten Form, so wie er das tut, quantitativ auswerten läßt. Aus Maltose mag bei Innehaltung analoger Versuchsbedingungen, die bezüglich des Temperatureinflusses wie besonders der Menge des die Spaltung verursachenden und stark beeinflussenden Bromwasserstoffs schwer festzuhalten sind, ebenso wie aus Tetraamylose 80—85% der theoretisch berechenbaren Menge Heptacetylmaltose entstehen, selbst wenn man den nebenher laufenden Depolymerisationsvorgang außer Berücksichtigung läßt. Aber diese Acetobrommaltose wird nicht als solche, sondern umgewandelt in Heptacetylmaltose zur Wägung gebracht. Da nun bei der Überführung des Bromkörpers in die Heptacetylmaltose nur mit 33 1/3% der theoretischen Ausbeute zu rechnen ist, wird das als Endergebnis des Versuches zur Wägung kommende Reaktionsprodukt, mit drei multipliziert, als Acetobrommaltose in Anrechnung gebracht. Von diesem Wert ausgehend wurden auf der Grundlage der 80%igen Ausbeute an Acetobrommaltose 100% vorgebildete Maltosereste in den Polyamylosen wie in der Stärke errechnet. Wir begründen an anderer Stelle<sup>11)</sup> noch eingehender, welche Fehlerquellen hier gegeben sind. Deshalb ist es nicht angängig, auf Grund einer solchen Beweisführung auch in den Polyamylosen der  $\beta$ -Reihe 100% vorgebildete Maltose anzunehmen und der  $\beta$ -Hexaamylose die Formel  $(C_{12}H_{20}O_10)_n$  zuzuordnen. Wir halten an unserer Auffassung fest, daß für diese Reihe entsprechend unserer früheren Annahme die Triamylose als Grundkörper aufzufassen ist, und wir finden bei Karrer keine Experimentalergebnisse, die genügen würden, um unsere am Acetat der Triamylose ausgeführten und eben erweiterten Molekulargewichtsbestimmungen zu entkräften.

Der Beweis, daß in der Stärke 100% Maltose enthalten ist, kann überhaupt noch nicht als definitiv angesehen werden. Zwar gab Maquenne vor Jahren an, daß ihm die quantitative Spaltung mit einem durch Neutralisation aktivierten Malzauszug gelungen sei. Neuestens fanden jedoch v. Euler und Svanberg<sup>12)</sup>, daß die Verzuckerung der Stärke selbst bei Einstellung auf die optimale Wasserdioxionenkonzentration bei 75% Maltose stehenbleibt und dann nur mit äußerster Langsamkeit fortschreitet. Die Tatsache der so gut wie theoretischen Ausbeute an Alkohol durch die kombinierte Wirkung von Malz und Hefe aus Stärke gestattet allerdings die Annahme, daß der Umsatz in seinem ganzen Ausmaß über die Maltose geht: aber auch dies ist schließlich nur eine Annahme.

### C. Alkaliamylosen und Alkalistärke.

Die polymere Reihe der Amylosen diente Karrer dazu, um die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Natriumhydroxydverbindungen polymerer Anhydrozucker zu untersuchen. Er kommt dabei zu dem Schluß, daß der Grundkörper aller Polyamylosen einer Anhydro-

<sup>9)</sup> B. 54, 8162 [1921].

<sup>10)</sup> B. 55, 1425 [1922].

<sup>11)</sup> B. 55, 1433 [1922].

<sup>12)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie 112, 207 [1921].

maltose entspricht, von dem stets ein Molekül Natriumhydroxyd angenommen wird. Die Untersuchung der Natriumhydroxydadditionsverbindung der Stärke und der Cellulose liefert ihm Beweis für einen Grundkörper derselben Molekulargröße, während er für das Inulin ein Verhältnis von nur einmal  $C_6H_{10}O_6$  zu einem Molekül NaOH findet. Bei den Kaliumverbindungen stellen sich schon Karrer bedenkliche Schwierigkeiten entgegen, die, wie wir fanden, besonders dann auftreten, wenn die Methode zur Untersuchung polymerer Anhydrozucker durch die Analyse ihrer Alkaliadditionsverbindungen auf die zweifelhaften und entscheidenden Fälle angewandt wurde. Noch undurchsichtiger werden die Resultate bei den Barytverbindungen. Wir fanden und begründen das eingehend und experimentell<sup>11)</sup>, daß die ganze Methode in den entscheidenden Fällen auch bei den Natriumhydroxydverbindungen versagt. Die Dissoziation der Alkaliadditionsverbindungen in Wasser ist eine zu große, um einheitliche Werte zu erhalten; unter Ausschaltung von Wasser, auch in Form von 96%, igem statt absolutem Alkohol, lassen sie sich nicht vom anhaftenden oder, wie wir glauben, ebenfalls alkoholatartig gebundenen Natriumhydroxyd befreien. Uns lieferten die Polyamylosen der  $\beta$ -Reihe, nach der Angabe Karrers hergestellt, ganz gut auf die Zusammensetzung ( $C_6H_{10}O_6$ )<sub>n</sub> NaOH stimmende Werte. Besonders entscheidend war unser Ergebnis, wenn wir die Natriumverbindung durch Verseifung des Acetates der Triamylose mit Natriumalkoholat darstellten und durch Waschen mit absolutem Alkohol vom anhaftenden Alkoholat befreiten, was in diesem Falle sehr gut gelingt<sup>11)</sup>. Besonders aber konnten wir am Inulin, wie wir im speziellen Absatz zeigen, den Beweis liefern, daß der von Karrer mit Hilfe der Natriumadditionsverbindung als Anhydrofruktose ermittelte Elementarkörper den wahren Verhältnissen unmöglich entsprechen kann. Die ganze Methode ist also mit Mißtrauen zu betrachten; jedenfalls liegt auch hier keine Veranlassung vor, auf Grund der Karrerschen Ermittlungen die  $\beta$ -Polyamylosen als polymere Anhydromaltose und nicht als polymere Triamylose aufzufassen.

#### D. Weitere Analogien zwischen Stärke und Amylosen.

Die Jodreaktion der Stärke, für deren Erklärung nach unserer Auffassung die Bücher noch nicht geschlossen sind<sup>13)</sup>, findet ihre Analogie im Verhalten der Polyamylosen gegenüber Jod, das schon von Schardinger erkannt und beschrieben worden war. Diese Analogie besteht nun aber nicht nur bezüglich der Jodfärbung der Vertreter der  $\alpha$ -Reihe, die sich in feuchtem Zustande blau wie Stärke färben. Auch die rotbraune Jodreaktion der  $\beta$ -Polyamylosen hat ihr Analogon unter den Stärkebestandteilen; wie schon früher bekannt und jetzt durch die Untersuchungen von Samec<sup>14)</sup> schärfer bewiesen ist, kommt der Hülsubstanz der Stärke, dem Amylopektin, und ihrer Inhaltsstoffe, der sogenannten „Amylose“, eine verschiedene Jodfärbung zu; die erstere färbt sich mit Jod violettblau, die letztere rein blau. Noch schärfer tritt der Unterschied zutage, wenn das Amylopektin von den mit ihm verbundenen Elektrolyten, dem Calcium und der Phosphorsäure, befreit und in das in Wasser normal lösliche Kohlehydrat übergeführt wird, dem Samec den Namen Erythroamylose gibt. Diese färbt sich mit Jod genau wie die  $\beta$ -Hexa- und die Triamylose weinrot. Bei Vorhandensein der Inhaltssubstanz des Stärkekorns, die in natürlichem Zustande elektrolytfrei und dementsprechend ohne verkleisternde Eigenschaften vorkommt, neben den Erythroamylosen, wird das Jod zuerst von den ersten aufgenommen und tritt erst nach Absättigung dieser mit den Erythroamylosen in meßbare Beziehung. Genau so verhalten sich unsere Polyamylosen. Wie der Versuch lehrt<sup>15)</sup>, wird aus einer Lösung gleicher Mengen  $\alpha$ -Tetra- und  $\beta$ -Hexaamylose bei fraktionierter Fällung mit Jod-Jodkaliumlösung zuerst das Jodprodukt des Vertreters der  $\alpha$ -Reihe und erst dann die Trijodhexaamylose gefällt. Auch v. Euler und Myrbäck<sup>16)</sup> geben soeben an, daß die lösliche Stärke das Jod in zwei Stufen aufnimmt. Ein derartiges analoges Verhalten, nicht nur in bezug auf die Jodfarbe, sondern auch bezüglich der Anziehungs Kraft für Jod, ist ohne einen inneren Zusammenhang unmöglich. Daher geht es nicht an, die Jodfärbung der  $\beta$ -Hexaamylose als eine der Stärke fernstehende zu bezeichnen.

Die Einwirkung von Enzymen auf Amylosen wird von Karrer als besonderer Beweis für die Bedeutung gerade der  $\alpha$ -Polyamylosen im Stärkemolekül herangezogen; er setzt sie auch hier wieder in Gegensatz zu dem Polymeren der Triamylose, da nach seiner Beobachtung zwar die Di- und  $\alpha$ -Tetra-, aber nicht die  $\beta$ -Hexaamylose durch Pankreasaff gespalten werden. Auch für die  $\alpha$ -Hexaamylose findet er keine Spaltung.

Vor neun Jahren konnte ich zeigen, daß die stärkespaltenden Fermente in käuflicher Diastase (Kahlbaum), im Speichel, im Pankreatin und im Pankreasaff die Polyamylosen nicht hydrolysieren, während T<sub>2</sub>kadiastase und das Mycel von Penicillium africanum direkt bis zur Amylose spalteten<sup>17)</sup>. Karrer glaubt nun mit neutralisiertem Pankreasaff bessere Ergebnisse erzielt zu haben, die ihm sogar die Möglichkeit gegeben haben sollen, die Art des bei der Spaltung gebildeten reduzierenden Zuckers als Maltose zu charakterisieren. Er schreibt darüber<sup>18)</sup>: „Ich konnte zeigen, daß das diastatische Ferment

des Pankreasaffes die  $\alpha$ -Tetraamylose und die Diamylose sehr schnell in reduzierende Zucker überführt; die Untersuchung desselben steht noch aus. Da aber während der Einwirkung des Pankreasaffes auf die Amyloselösung sich deren optisches Drehungsvermögen nicht wahrnehmbar ändert, so darf daraus mit ziemlicher Sicherheit der Schluß gezogen werden, daß der sich bildende reduzierende Zucker Maltose ist. Denn Maltose hat ungefähr dieselbe spezielle Drehung wie  $\alpha$ -Tetraamylose und Diamylose (Maltose + 137,5°, Tetraamylose + 138°, Diamylose + 136,6°), während Traubenzucker, der noch in Frage kommen könnte, in Wasser die Enddrehung + 52,5° hat.“

Sieht man sich die Karrerschen experimentellen Belege<sup>19)</sup> etwas genauer an, so findet man vier Beispiele für die Spaltung der Diamylose und zwei für die der  $\alpha$ -Tetraamylose. 1. 0,1 g angewandte Diamylose entsprachen 8,7 mg Cu. 2. 0,084 g Diamylose 5 mg Cu. 3. 0,39 g Diamylose 13 mg Cu. 4. 0,39 g Diamylose bei Verwendung der doppelten Menge Pankreasaff 20 mg Cu. Nehmen wir den vierten Maximalwert, so entspricht ihm nach Karrer 17 mg gebildete Maltose, d. h., die erzielte Spaltung hätte bei Verwendung von 2 ccm Pankreasaff auf die 0,39 g Diamylose noch nicht 5% betragen. Da auch die Versuche mit  $\alpha$ -Tetraamylose nur mit 0,073 resp. 0,087 g ausgeführt und nur 8 mg Kupfer gefunden wurden, ist mir unklar, wie man in solchen Fällen von einer schnellen Überführung in reduzierende Zucker sprechen kann. Dieselbe Menge Pankreasaff hätte ein vielfaches an Stärke zu viel mal so großen Mengen reduzierender Zucker hydrolysiert. Greifen wir den im vierten Versuch mit Diamylose erzielten Maximalwert heraus, so hätten die 17 mg gebildete Maltose in den 12 ccm Flüssigkeit (10 ccm Wasser + 2 ccm Pankreasaff) unter Voraussetzung der Verwendung eines 1 dm-Rohres eine Drehung von knapp + 0,02° veranlaßt. Hätten die 20 mg Cu jedoch Glucose entsprochen, so hätte die ablesbare Drehung nur g 0,008° betragen. Die Differenz wäre also etwa 0,012° gewesen, ein Wert, der vollkommen innerhalb der Fehlerquellen der Ablesungen liegt. Es geht also nicht an, aus der Beobachtung, daß selbst im Falle der größten Spaltung keine Drehungsänderung eintritt, den Schluß zu ziehen, daß nicht Glucose, sondern Maltose gebildet worden war. Nehmen wir dazu unsere neun Jahre zurückliegende Beobachtung, daß das Mycel von Penicillium africanum die Di- und  $\alpha$ -Tetraamylose — daneben auch die Tri- und  $\beta$ -Hexaamylose — zu Glucose spaltete, ohne im Besitz eines Maltose hydrolysierenden Fermentes zu sein, so kommen wir zu dem Schluß, daß die fermentative Spaltung der Polyamylosen sehr wohl anders als über die Maltose verlaufen kann.

Der von mir soeben unternommene Versuch, durch Auffinden eines Optimus der Wasserstoffionenkonzentration zu einer weitgehenderen Spaltung der  $\alpha$ -Polyamylosen durch diastatische Fermente zu gelangen, hat bisher kein Resultat geliefert. Die Ursache der von Karrer gelieferten ganz geringen Spaltung dürfte in der Tatsache zu finden sein, daß die von ihm als unspaltbar befundenen Körper, die  $\alpha$ -Hexa- und die  $\beta$ -Hexaamylose in Wasser schwer löslich und deshalb sehr leicht rein zu gewinnen sind, während die  $\alpha$ -Tetraamylose aus ihrer wässrigen Lösung mit Alkohol gefällt wird. Dadurch werden Stärkedextrine mitgerissen, welche durch den Bacillus macerans neben den kristallisierenden Dextrinen aus der Stärke gebildet werden und die den Chloroformfüllung anhaften. Nach meinen Beobachtungen sind diese Verunreinigungen durch amyloytische Fermente spaltbar. Sie gehen von der Tetraamylose aus auch in die aus ihr durch Acetylierung gewonnene Diamylose über und dürften die Ursache für geringe Abscheidung von Kupferoxyd aus der Fehlingschen Lösung in den Karrerschen Versuchen gewesen sein.

#### E. Verbrennungswärmen der Amylosen und der Stärke.

Aus den Verbrennungswärmern der in den Polysacchariden vereinigten Glucoseresten hat Karrer interessante Schlüsse auf die Konstitution der Stärke und ihren Vergleich mit den Polyamylosen gezogen. Dabei wäre fürs erste zu erwähnen, daß er die von ihm errechneten Verbrennungswärmern mit den tatsächlich gefundenen nur bis zu einem aus drei Monosacchariden bestehenden Trisaccharid, bis zur Raffinose, verglichen konnte, da für höher molekulare Polysaccharide mit Kettenstruktur kein experimentelles Material vorhanden war.

Die auf Veranlassung von Karrer ermittelten Verbrennungswärmern der Polyamylosen gaben folgende Werte, wobei im übrigen nichts über den Reinheitsgrad der verwandten Stoffe noch über die Fehlertoleranzen der Methodik angegeben wird.

1 g Diamylose . . . . .	4235 cal.
1 g Tetraamylose . . . . .	4186 "
1 g $\beta$ -Hexaamylose . . . . .	4165 "
1 g Octamylose ( $\alpha$ -Hexaamylose) . . . . .	4610 "

Schon die Tatsache, daß die Polymerisation von der Diamylose zur Tetraamylose schwach exotherm verläuft, macht uns an den von Karrer gezogenen Schlüssen zweifeln. Nachdem nun gar der Beweis erbracht ist, daß der früher von mir mutmaßlich für eine Octamylose gehaltene „Schlamm“ das dritte, neben der  $\alpha$ -Tetraamylose und der  $\beta$ -Hexaamylose direkt bei der Vergärung der Stärke entstehende Depolymerisationsprodukt eine  $\alpha$ -Hexaamylose und demnach isomer mit der  $\beta$ -Hexaamylose ist<sup>19)</sup>, so fallen alle von Karrer aus den Verbrennungs-

<sup>13)</sup> vgl. H. v. Euler, Myrbäck, A. 427, 1 [1922].

<sup>14)</sup> Kolloidchem. Beihefte 12, 288 [1920]; 13, 272 [1921].

<sup>15)</sup> B. 55, 1446 [1922].

<sup>16)</sup> B. 46, 2974 [1913].

<sup>17)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 35, 87 [1922].

<sup>18)</sup> Helv. chim. acta 4, 698 [1921].

<sup>19)</sup> B. 55, 1425 [1922].

wärmen gezogenen Schlüsse in sich zusammen, denn nicht die Größe des Polymerisationsgrades, sondern andere Ursachen sind für den recht beträchtlichen Unterschied zwischen den für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hexaamyllose gefundenen Kalorienzahlen verantwortlich. Wir sehen vielmehr in dieser Beobachtung einen neuen Beweis für isomere und nicht nur polymere Verschiedenheiten zwischen der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Reihe der Polyamylosen.

Wir kommen zum Schluß unserer Betrachtungen über die Möglichkeit des Vergleiches der Stärke mit den Polyamylosen. Karrer setzt seine aus den Verbrennungswärmen gezogenen Schlüsse in Beziehung zu den von ihm ermittelten Molekulargrößen der Methylostärke, und er findet, daß diese Ergebnisse in angenehmer Übereinstimmung auf den Polymerisationsgrad einer Tetra- oder Hexaamyllose stimmen; ob in der Stärke eine di- oder tripolare Anhydromaltose vorliegt, erscheint Karrer eine Frage von sekundärer Bedeutung. Die Stärke stellt nach ihm<sup>20)</sup> zweifellos ein Glied einer mit den  $\alpha$ -Amylosen isomeren Polymerisationsreihe des Maltoseanhydrids dar, sie ist polymere Diamylose<sup>21)</sup>. Wertet man die experimentellen Ergebnisse der modernen Stärkechemie "Sinne von Karrer aus, so hätte die Stärke  $\alpha$ -Tetra- oder  $\alpha$ -Hälfte sein müssen. Da diese Körper nun aber tatsächlich doch  $\alpha$ -Stärke sind, d. h. sich nicht zum Molekül der Stärke assoziieren, entsprechen ganz andere Eigenschaften haben, weicht Karrer der so vorhandenen eigentlich unüberwindbaren Schwierigkeit aus, indem er die Annahme macht, daß die Diamylose, in anderer Weise polymerisiert als in der  $\alpha$ -Tetra- und  $\alpha$ -Hexaamylose, die Eigenschaften der Stärke besitzen würde. Also nicht die tatsächlich durch den Abbau der Stärke entstehende Polymerisationsreihe, sondern eine isomere birgt die Geheimnisse des Stärkemoleküls in sich. Ich glaube, daß niemand mir verwehren kann, unter diesen Umständen das Problematische in der Stärkechemie fürs erste noch kräftig hervorleuchten zu lassen. Die Dinge müssen viel komplizierter liegen, als Karrer annimmt.

Während die Glucose und die Maltose in durch Verdunklung stärkefrei gemachten Chloroplasten im Dunkeln kräftig Stärke bilden, verlief der Versuch mit der Diamylose, wie auch den andern wasserlöslichen Polyamylosen, völlig negativ<sup>22)</sup>. Auch die Tatsache, daß die Diamylose im Gegensatz zum Glykogen im Muskel keine Milchsäure bildet, wie mir Herr Dr. F. Laquer aus Frankfurt mitteilt, setzt die biologische Bedeutung der Substanz in kein allzu helles Licht: denn die Diamylose soll, nach Karrer, wie wir sehen werden, im Glykogenmolekül genau dieselbe Rolle wie in dem der Stärke spielen.

Wir selbst möchten uns bezüglich der Auswahl des Elementarkörpers der Stärke noch sehr zurückhaltend verhalten, um den experimentellen Fortschritt nicht durch problematische Hypothesen zu hemmen. Eins möchten wir jedoch noch hervorheben: die auffallende Analogie, die zwischen der Hüllsubstanz der Stärke, dem Amylopektin oder ihrem elektrolytfreien Kohlenhydratanteil der Erythroamylose und der Inhaltsubstanz, der Amyloamylose einerseits und der  $\beta$ - und  $\alpha$ -Reihe der Polyamylosen andererseits besteht. Die nahe Beziehung in der Jodfärbung und in der Jodaufnahme haben wir schon erwähnt. Auch die spezifische Drehung der Erythroamylosen von  $+195-196^{\circ}$  setzt sie den  $\beta$ -Polyamylosen mit ihren Drehungswerten zwischen  $152-158^{\circ}$  näher als den  $\alpha$ -Polyamylosen, die ihrerseits mit ihren Rechtsdrehungen zwischen  $132-136^{\circ}$  den Amyloamylosen von  $+189^{\circ}$  verwandt sind. Nimmt man dazu, daß die von Samec ermittelten mittleren Molargrößen der Erythroamylosen von etwa  $130-140000$  zu den der Amyloamylosen von  $80000$  unter Berücksichtigung der Fehlerquellen gut dem Verhältnis von  $3:2$  entsprechen, das auch den Elementarkörpern der  $\beta$ - und der  $\alpha$ -Reihe, der Tri- und Diamylose zugrunde liegt, so gewinnt man einen neuen Einblick in die Bedeutung der von Karrer beiseitegeschobenen  $\beta$ -Reihe für die Chemie der Stärke. Auch die Vergärung des nach dem damals zugänglichen Verfahren gewonnenen Amylopektins und der Amylose durch den Bac. macerans hat einen gewissen Anhalt für die Beziehung der  $\alpha$ -Reihe zur Inhaltsubstanz und der  $\beta$ -Reihe zur Hüllsubstanz der Stärke gegeben<sup>23)</sup>.

Bei allen Schlüssen, die aus den Vergärungen des Stärkekleisters mit Hilfe des Bac. macerans gezogen werden, muß ferner mehr als von Karrer berücksichtigt werden, daß, abgesehen von den Gärgasen, die aus Wasserstoff und Kohlensäure bestehen, abgesehen vom Aceton und der gebildeten Säure, neben den kristallisierten Polyamylosen noch weit beträchtlichere Mengen undefinierter anderer Dextrine entstehen, die zwar Fehlingsche Lösung reduzieren, aber keine Oszzone bilden. Da sie, wie wir nachweisen konnten, durch Fischblasenmembranen nicht dialysieren, was die Polyamylosen langsam, aber doch wahrnehmbar tun, muß in ihnen noch ein beträchtlicher Anteil des Stärkemoleküls in der Stärke nahe verwandter Form vorliegen. Wir erhalten heutzutage meist  $10\%$  der angewandten Stärke als Gemisch von  $\alpha$ -Tetra-,  $\alpha$ -Hexa- und  $\beta$ -Hexaamylose. Doch ist diese schlechte Ausbeute ohne Frage eine Folge der nicht mehr zu beseitigenden Degeneration des Bac. macerans. Schärdinger gewann mehr,  $14\%$  zu  $25\%$ , und er hat mir dieses Resultat acht Jahre vor seinem 1920 erfolgten Tode in seinem Laboratorium in Wien persönlich vorgeführt.

<sup>20)</sup> Helv. chim. acta 4, 687 [1921]. <sup>21)</sup> Helv. chim. acta 4, 264 [1921].  
<sup>22)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 118, 236 [1922]. <sup>23)</sup> B. 46, 2959 [1913].

## 2. Das Glykogen.

Neben der natürlichen Stärke wird nach neuesten Feststellungen auch die durch Erhitzen in Glycerin löslich gemachte Stärke und, wie von uns schon vor sechs Jahren erkannt wurde<sup>24)</sup>, das tierische Glykogen durch den Bac. macerans zu den kristallisierten Polyamylosen vergoren. Die Tatsache, daß das Glykogen über ähnliche Zwischenstufen wie die Stärke von den spezifischen amylolytischen Fermenten bis zur Maltose abgebaut wird, ferner die von Karrer festgestellte große Ähnlichkeit des Methyloglykogen mit der Methylostärke rücken diese beiden Reservekohlenhydrate in eine sehr nahe Beziehung. Es entsteht deshalb die Frage, wie die Unterschiede zwischen Stärke und Glykogen, d. h. die Verschiedenheit in der Jodfärbung und im Verhalten gegenüber heißem Wasser zu erklären sind, denn das Glykogen bildet im Gegensatz zur Stärke keinen Kleister.

Karrer will diese Differenzen in Parallelität zum Amylopektin und zur Amylose durch die Anwesenheit oder das Fehlen irgendwelcher minimaler Beimengungen erklären, die der Stärke und dem Glykogen ähnlich wie dem Amylopektin die Phosphorsäure und als Kationen des Calcium und Kalium anhaften; denn es sei in der Kolloidchemie eine ganz geläufige Erscheinung, daß gerade Quellung und Kolloidfarbe schon durch Spuren von Salzen, Säuren und Basen wesentlich verändert werden. Er übersieht dabei, daß gerade die nicht kleisternde Inhaltsubstanz des Stärkekorns blaue Jodfärbung zeigt, während das Glykogen, dem ebenfalls keine Quellungserscheinung zukommt, doch durch Jod weinrot gefärbt wird. Da nun die Amylose im Gegensatz zum Amylopektin elektrolytfrei ist, kann der Unterschied in der Jodfarbe so nicht erklärt werden. Ferner konnte soeben gezeigt werden<sup>25)</sup>, daß auch die aus ihrem Acetylprodukt durch Abspaltung der Essigsäurereste zurückgewonnene lösliche Stärke sich mit Jod blau, das desacylierte Glykogenacetat sich aber weinrot färbt; also in beiden Fällen genau so wie die natürlichen Produkte, von denen wir ausgegangen waren. Sicher haben sowohl die Stärke wie das Glykogen bei den von uns vorgenommenen Operationen, bei der Acetylierung und der Reinigung der Acetylprodukte alle Elektrolyten verloren; die spezifischen Jodfärbungen haben sie jedoch beibehalten. Nun färbt sich das elektrolytfreie Amylopektin im Gegensatz zu diesem, dem noch eine violettrete Färbung zukommt, mit Jod genau so weinrot wie das Glykogen; es hat ferner genau die gleiche spezifische Drehung, da tierisches Glykogen  $+196,5^{\circ}$  dreht. Nimmt man dazu die Beobachtung, daß bei der Vergärung des Glykogens durch den Bac. macerans auf drei Teile  $\beta$ -Hexaamylose nur ein Teil  $\alpha$ -Tetraamylose gebildet wurde<sup>26)</sup>, daß also auch hier wieder die Begünstigung der  $\beta$ -Reihe gegenüber der  $\alpha$ -Reihe der Polyamylosen erkennbar wird, die wir beim Amylopektin im Vergleich zur Amylose beobachteten, so kommt man zu dem Schluß, daß das Glykogen ein dem elektrolytfreie gemachten Amylopektin, einer Erythroamylose, jedenfalls sehr nahestehender Körper ist. Um die Kette der Beweisführung zu schließen, fehlt noch eine Bestimmung der Molargröße des Glykogens nach derselben Methode, die von Samec für Erythro- und Amyloamylose verwandt wurde. Auf kryoskopischem Wege gefundene Werte<sup>27)</sup> deuten mit ihrer Größenordnung von über 140000 darauf hin, daß die für Glykogen bestimmbaren Zahlen jedenfalls größer waren als die für die Amylose angegebenen, und daß sie annähernd mit den Erythroamylosen übereinstimmen.

Jedenfalls kann eines gesagt werden: nicht die schwer abtrennbaren Beimengungen sind für die Unterschiede zwischen Stärke und Glykogen verantwortlich. Die Stärke verdankt ihre Fähigkeit, einen Kleister zu bilden, ihrem Elektrolytgehalt, konnte doch Samec zeigen, daß Erythro- und Amyloamylosen durch Einführung des Phosphorsäurerestes in quellbare Stoffe übergehen. Der Unterschied in der Jodfärbung zwischen Stärke und Glykogen ist darauf zurückzuführen, daß in der Stärke die Blaufärbung der Amyloamylose vorherrscht, weil diese das Jod an sich ziebt, ehe es mit dem Amylopektin in Beziehung treten kann. Im Glykogen fehlt die Amyloamylose ganz: es besteht gewissermaßen nur aus der Hüllsubstanz des Stärkekorns, die jedoch hier in ihrer elektrolytfreien Form vorliegt.

## 3. Inulin.

Das Inulin ist ein Reservekohlenhydrat, das, soweit das bisher beweisbar war, ganz aus Fruktoseresten aufgebaut ist. Seine Molargröße wurde an dem wieder zum Inulin verseifbaren Inulinacetat nach verschiedenen Methoden auf ein aus neun Zuckerresten bestehendes Molekül festgelegt<sup>28)</sup>. Dieser Wert steht mit den von Karrer<sup>29)</sup> für das Dimethyl- und Trimethylinulin gefundenen in ausgezeichnetener Übereinstimmung. Daß die Molkulargewichtsbestimmung methylierter Anhydrozucker als Methode zulässig ist, wurde nicht nur durch unsere Anwendung auf die Octamethyl- $\alpha$ -tetraamyllose<sup>30)</sup>, sondern inzwischen auch an der Octamethyltriacetyl- $\alpha$ -tetra-

<sup>24)</sup> B. 49, 364 [1916].

<sup>25)</sup> B. 55, 1409 [1922].

<sup>26)</sup> B. 49, 364 [1916].

<sup>27)</sup> Gatin-Gruzewaska, Archiv f. d. ges. Physiol. 105, 115 [1904]. — v. Knaffl-Lenz, Zeitschr. f. physiol. Chem. 46, 294 [1905].

<sup>28)</sup> B. 54, 1281 [1921]; B. 55, 1409 [1922].

<sup>29)</sup> Helv. chim. acta 4, 249 [1921].

<sup>30)</sup> B. 54, 3162 [1921].

amylose und der Tetramethyldiamylose erwiesen<sup>31)</sup>). Herr Karrer hegt Zweifel an der Richtigkeit unserer Molekulargewichtsbestimmungen des Triacetylinsulin, er schreibt, daß solche Bestimmungen an acetylierten Anhydrozuckern in manchen Fällen recht trügerische Resultate ergeben. Wo sind die Beweise für die Behauptung? Wir haben z. B. bei den Acetaten der drei Polyamylosen der  $\alpha$ -Reihe sehr gut stimmende Werte erhalten, die bei der Di- und  $\alpha$ -Tetraamylose durch die Festlegung der Molekulargröße der verseiften Acetate als unzweifelhaft richtig erwiesen werden könnten<sup>32)</sup>. Wir halten also unsern Schluß, daß das Inulin aus neun Fruktoseresten besteht, im vollen Umfang aufrecht, zumal er durch die folgenden Ausführungen gestützt wird.

Während Irvine und Steele<sup>33)</sup>, die das Inulin schon vor Karrer methyliert hatten, für den Elementarkörper dieses Polysaccharids verschiedene Möglichkeiten offengelassen haben, spricht Karrer das Inulin als eine polymere Anhydrofruktose an. Neben der Bemerkung, daß man bisher beim Abbau des Inulins nie ein aus mehreren Fruktoseresten bestehendes Kohlehydrat hat isolieren können, stützt er sich dabei wieder auf die von ihm ermittelte Zusammensetzung der Alkaliadditionsverbindungen, wobei er für das Natriumhydroxydinulin die Formel  $(C_6H_{10}O_5)NaOH$  und für das Kaliumhydroxydinulin die Formel  $(C_6H_{10}O_5)KOH$  aufstellt. Wir haben an anderer Stelle eingehend erläutert<sup>34)</sup>, warum die von Karrer mit konzentrierten Alkalilaugen dargestellten Alkaliadditionsverbindungen nicht den wahren Werten für Inulinnatrium und -kalium entsprechen. Für das Natriuminulin fanden wir, wenn wir es aus einer Natronlaugekonzentration fällten, die das Inulin gerade in Lösung zu halten imstande ist, auf die Formel  $(C_6H_{10}O_5)_3NaOH$  stimmende Werte. Weit zuverlässiger ist die damit genau übereinstimmende Alkaliverbindung, die man in analoger Weise, wie sie bei den  $\beta$ -Poly-mylosen erläutert wurde, erhält, wenn man das Inulinacetat mit Natriumalkoholat verseift und das anhaftende Alkoholat durch Waschen mit absolutem Alkohol entfernt. Nimmt man dazu die Tatsache, daß dem im Wasser schwer löslichen Inulinbarium die entsprechende Zusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_3Ba(OH)_3$  zukommt<sup>35)</sup>, so gelangt man zu dem Schluß, daß der Grundkörper des Inulins eine Anhydrotrifruktose ist.

Diese Anschauung über den Aufbau des Inulinmoleküls konnte auf verschiedene Weise gestützt werden. Da das Inulin durch hydrolysierende Agenzen sehr leicht gespalten wird, konnte daran gedacht werden, ein mögliches Zwischenprodukt im Entstehen abzufangen und festzuhalten. Wurde Inulin im Wasserbade mit einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin erhitzt, so trat neben dem reichlich sich bildenden Glucosazon eine geringe Menge eines in Wasser in der Hitze löslichen Osazons auf, das offenbar einem aus mehreren Fruktoseresten zusammengesetzten Zucker zugehörte. Wurde das Osazongemisch aus der erkalteten Lösung entfernt und dann weiter erhitzt, so ging die Bildung der beiden Osazone nebeneinander dauernd weiter. Das wasserlösliche Osazon ließ sich nicht in einer für die Analyse ausreichenden Menge fassen, weil es offenbar ebenso wie das Inulin schon durch die verdünnte Essigsäure immer wieder in Glucosazon und Fruktose hydrolysiert wurde, die ihrerseits von neuem mit dem Phenylhydrazin unter Glucosazonbildung zusammenrat. Schon durch diese Versuchsanstellung war also der Beweis erbracht, daß im Inulin mehrere Fruktosereste glucosisch verkettet sind; aber sie gestattete uns noch nicht, die Zahl der so verknüpften Ketosen zu bestimmen. Dies ließ sich jedoch auf anderem Wege erreichen.

Wurde die Acetylierung des Inulins nicht in Gegenwart von Pyridin vorgenommen, und dadurch einer Depolymerisation — wie bei den Polyamylosen — vorgebeugt, sondern mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Essigsäureanhydrid und Eisessig acetyliert, so trat neben einer depolymerisierenden Acetylierung eine Acetolyse ein, und es entstand das Acetat eines aus mehreren Fruktoseresten zusammengesetzten reduzierenden Zuckers. Bei der Verseifung dieses Acetates mit Natriumalkoholat, also bei der Methode, die uns schon bei den Polyamylosen und beim Inulin selbst verlässliche Resultate geliefert hatte, gewannen wir eine Alkaliadditionsverbindung, deren Analyse wieder auf die Formel  $(C_6H_{10}O_5)_3NaOH$  stimmende Werte lieferte. Die Substanz reduzierte Fehlingsche Lösung etwa den dritten Teil so stark wie das mit ihr verglichene Fruktosenatrium, dessen Reduktionskraft naturgemäß der Menge der in ihr enthaltenen Fruktose entsprach. Durch die Kombination dieser beiden Belege scheint der Beweis erbracht, daß der acetolytische Abbau zum Acetat einer Trifruktose geführt hatte; dieser Befund stärkt die Beweiskraft unserer am nicht depolymerisierten Inulinacetat ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen. Im Molekül des Inulins spielt die Dreizahl eine ausschlaggebende Rolle: der Elementarkörper des Inulins ist eine Anhydrotrifruktose; das Inulin selbst stellt sich in fester Form wie in seiner kolloidalen Lösung als das Assoziationsprodukt einer dreifach polymerisierten Anhydrotrifruktose dar.

Die leichte Hydrolysierbarkeit, die es so schwer macht, beim Inulinabbau ein Zwischenprodukt zu fassen — was Karrer infolgedessen auch durch die Einwirkung von Acetylchlorid auf Inulin nicht gelingen konnte<sup>36)</sup>, erklärt sich auf die folgende Weise: in der An-

hydrotrifruktose sind die Fruktosereste nicht in Gestalt der in Lösung beständigen Fruktose mit Butylenoxydsauerstoffbrücke, sondern wie im Rohrzucker<sup>37)</sup> und wahrscheinlich in der Raffinose, der Gentianose und der Stachyose, aus denen die Fruktose schon durch schwache Säuren abgespalten wird, in Gestalt der sogenannten  $\gamma$ -Fruktose vorhanden, der wahrscheinlich ein Äthylenoxydring zukommt; denn Irvine und Steele<sup>38)</sup> gewannen aus dem methylierten Inulin auf einem Umwege dieselbe Tetramethylfruktose, welche durch die Spaltung der Methylosaccharose erhalten worden war.

Der Aufbau des Inulins wäre somit in seinen Grundzügen und definitiver als der eines andern Polysaccharids zweiter Ordnung ermittelt.

#### 4. Cellulose.

Weit schwieriger als beim Inulin liegen die Verhältnisse bei der für die technische Verwertung unvergleichlich wichtigeren Gerüstsubstanz der Pflanzen, bei der Cellulose. Hier mangelt uns auch ein bakterieller Abbau, der wie bei der Stärke wenigstens einen Teil des Polysaccharidmoleküls in depolymerisiertem und nicht gleichzeitig hydrolytisch gespaltenem Zustand intakt läßt. Denn die durch verschiedene Bakterienklassen verursachte Vergärung der Cellulose führt neben der Vergasung immer nur zu einem Gemisch niederer Fettsäuren<sup>39)</sup>. Nur durch einen besonderen Kunstgriff ist es mir vor zehn Jahren gelungen<sup>40)</sup>, diese Zersetzung durch starke Antiseptica so anzuhalten, daß der hydrolytische Prozeß weiterging, während die Gärung sistiert wurde. So ließ sich beweisen, daß der fermentative Abbau der Cellulose über die Cellobiose zum Traubenzucker führt, ja durch eine spezielle Versuchsanordnung war es gelungen, die Fermentspaltung bei der Cellobiose anzuhalten, ohne daß gleichzeitig überhaupt Glucose entstand. Aber auf diese Weise konnte immer nur ein recht geringer Teil der bei der Reaktion benötigten Cellulose in Gestalt der genannten Abbauprodukte gefaßt werden.

Heute sind wir nicht einmal so weit, experimentell beweisen zu können, daß überhaupt das ganze Cellulosemolekül aus Glucoserenesten besteht, wenn das auch sehr wahrscheinlich ist. Die Cellulose setzt ihrer Natur als Gerüstsubstanz entsprechend der Aufspaltung derartige Schwierigkeiten entgegen, daß dabei immer ein Teil des Hydrolysats zerstört oder auf andere Weise, durch Reversion, verändert wird. Noch ungünstiger gestaltet sich die Ausbeute an der bei der Acetolyse der Cellulose als Zwischenprodukt entstehenden Cellobiose; jedoch verbürgt die Tatsache, daß beim fermentativen wie beim acetolytischen Abbau der Cellulose dasselbe Disaccharid als Zwischenprodukt erscheint, seine Bedeutung für das Cellulosemolekül. Bisher liegt kein Grund gegen die Annahme vor, daß die Cellobiose nicht dieselbe Rolle im Cellulosemolekül spielt, die der Maltose in dem der Stärke zukommt, und daß die Cellulose nicht quantitativ aus Cellobioseresten besteht. Nehmen wir dazu, daß bei der Spaltung der Cellulose Dextrine entstehen, die in ihrem Verhalten gegenüber Fehlingscher Lösung und ihren sonstigen, wenn auch schwer entwirrbaren Eigenschaften große Verwandtschaft mit den Stärkedextrinen zeigen, so kommen wir zu einem Vergleich der beiden Polysaccharide, der uns auch die Cellulose als ein Assoziationsprodukt polymerer Anhydrozucker erscheinen läßt.

In der Erwartung, daß Karrer die Cellulose bald für polymere Anhydrocellulose erklären würde<sup>41)</sup>, bin ich ihm darin zuvorgekommen<sup>42)</sup>, und ich habe an diese Auffassung eine Arbeitshypothese zur Klärung der der Cellulose noch nahestehenden Hydro- und Oxy-cellulose geknüpft, die bei einem Kenner der Cellulosechemie Beifall gefunden hat<sup>43)</sup>. Danach wäre die Sprengung des Oxydrings im Anhydroglucoseteil der Anhydrocellulose der erste Schritt des Celluloseabbaues. Er führt zur Hydro- und Oxycellulose, noch ehe die Depolymerisation in ausgesprochener Weise einsetzt; reduzierende Gruppen werden freigelegt, und wir gelangen zu einem polymeren Komplex, der z. T. aus Cellobiose- und z. T. aus Anhydrocellulosegrundkörpern besteht. Dadurch wird die Bildung von Alkalialzonen ermöglicht, und wir erhalten alkalilösliche Produkte, der Sauerstoffgehalt wächst je nach dem Grade des Eingriffs, die Reaktionsfähigkeit bei der Hydrolyse steigt an, da sie schon vorbereitet und das Molekül gelockert ist. Hydro- und Oxycellulose wären den reduzierenden Dextrinen vergleichbar, nur daß in ihnen ein höherer Polymerisationsgrad resp. ein noch stärker assoziiertes Molekül vorliegt. Die Bildung der Oxycellulose verläuft demnach zuerst der der Hydrocellulose parallel; bei stärkerer Einwirkung der zur Oxycellulose führenden Agenzen kann dann allerdings eine Oxidation der freigemachten Aldehydgruppen eintreten, welche dabei in Carboxylgruppen umgewandelt werden. Diese Auffassung von der Hydro- und Oxycellulose klärt die meisten Eigenschaften dieser Körper, neben den angedeuteten z. B. auch die Furfurolbildung bei der Destillation der Oxycellulose mit Salzsäure in befriedigender Weise. Aber in einer Beziehung bin ich ihrer nicht froh geworden: beim Behandeln der Oxycellulose mit Kalk entsteht Isosaccharinsäure, während aus freier Glucose wie auch

<sup>31)</sup> B. 55, 1425 [1922].

<sup>32)</sup> Soc. 117/18, 1474 [1920].

<sup>33)</sup> Vgl. Die Polysaccharide, III. Kp. 23.

<sup>34)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 78, 266 [1912].

<sup>35)</sup> Cellulosechemie 2, 125 [1921].

<sup>36)</sup> Cellulosechemie 2, 57 [1921].

<sup>37)</sup> Heuser, Probleme der Cellulosechemie. Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins der Zellstoffchemiker. Berlin 1921, S. 248.

<sup>38)</sup> B. 55, 1432 [1922].

<sup>39)</sup> B. 52, 1414 [1922].

<sup>40)</sup> B. 55, 1425 [1922].

<sup>41)</sup> B. 55, 1425 [1922].

<sup>42)</sup> Soc. 117/18, 1474 [1920].

<sup>43)</sup> Tanret Bl. [3] 9, 234 [1893].

<sup>44)</sup> Helv. chim. act. 5, 129 [1922].

aus Galaktose Saccharinsäure gebildet wird. Da nun das Isosaccharin reichlich aus Milchzucker und, wie wir bestätigen konnten<sup>44)</sup>, aus Maltose gebildet wird, so lag es nahe, die Isosaccharinbildung mit dem Vorhandensein einer glucosidisch verkettenen Glucosegruppe in Beziehung zu setzen. Dann hätte die Entstehung der Isosaccharinsäure aus Oxy-cellulose entsprechend unserer entwickelten Anschauung über die Cellobiose erfolgen müssen. Aus Cellobiose könnten wir bisher aber keinen isosaccharinsauren Kalk gewinnen<sup>45)</sup>). Diese Lücke in der Ausfüllung unserer Arbeitshypothese kann sie natürlich nicht vernichten; sie soll aber gerade hier nicht verschwiegen werden, da sie zum Problematischen in der Cellulosechemie gehört.

Karrer sieht einen Beweis für seine Auslegung der Cellulose als polymere Anhydrocellulose in der von ihm ermittelten Zusammensetzung der Natriumhydroxyzellulose, deren Formel er gleich  $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_x$  fand; auch daß die Verbrennungswärme der Cellulose gleich groß wie die der Stärke ist, wertet er in dem von uns schon geschilderten Sinne aus. Wir versagen es uns, auf diese Beweisführung erneut einzugehen. Weit wichtiger für die Klärung des Cellulosemoleküls ist die auch von Karrer angezogene röntgenspektroskopische Aufnahme durch Herzog und Janke<sup>46)</sup>; aus ihr folgt, daß sich im Cellulosekristall die Gruppe  $(C_6H_{10}O_5)_n$  regelmäßig wiederholt. Da nun die Cellulose zu 30–60% aus Cellobiose besteht, so muß, nach den Ausführungen von Herzog<sup>47)</sup>, je ein Celloboserest in einem Fundamentalbereich vorhanden und die ganze Cellulose aus Celloboseresten aufgebaut sein. Schließlich ist es Heß<sup>48)</sup> gelückt, durch den Abbau der Cellulose mit Acetylchlorid zu einem Bioseanhydrid zu gelangen, welches durch seine Wasserunlöslichkeit wie durch seine Fähigkeit, sich in typischen Celluloseslösungsmittern wie dem Kupferhydroxydammoniak<sup>49)</sup> zu lösen, der Cellulose nahe verwandte Eigenschaften zeigt. Dieses Bioseanhydrid wird, wie wir zeigen können, durch die spezifisch auf die Cellulose eingestellten auf anderen Kohlehydraten nicht gedeihenden Cellulosebakterien vergoren. Dadurch wird auch seine biologische Beziehung zur Cellulose bewiesen. Faßt man diese Ergebnisse zusammen, so kommt man zu dem Schluß, daß die von uns vor neun Jahren für die Stärke entwickelte Auffassung nun mit Sicherheit auch auf die Cellulose übertragen werden kann, daß auch für sie, wie wohl überhaupt für die Polysaccharide zweiter Ordnung, die alte Kettenstruktur aufgegeben werden muß und daß demnach die früher für äußerst hochmolekular gebaltenen Polysaccharide Polymere von Ringzuckerkomplexen darstellen, welche in ihnen in assoziiertem Zustande vorhanden sind.

An meinen Arbeiten über Polysaccharide haben sich, soweit ich sie nicht selbst ausführte, in den Jahren 1912–1914 die Herren Dr. Langhans und der leider verstorbene sehr begabte Dr. Eißler beteiligt. Nach der mir durch den Krieg aufgezwungenen Unterbrechung nahmen vom Jahre 1920 daran die Herren Persch, Aronowsky, Laßmann, Dr. K. O. Müller, Dernikos und Goldstein teil. Während der ganzen Arbeitsperiode hat mir Frau Dr. Stephanie Lichtenstein vom hiesigen physiologischen Institut unter anderem vor allem durch Weiterzüchtung des *Bacillus macerans* wertvolle Hilfe geleistet, wofür ich hier besonders danken möchte. [A. 108.]

## Die Dolezaleksche Lösungstheorie.

Von Prof. Dr. K. HERRMANN, Charlottenburg.

(Eingeg. 5.5. 1922)

Die Frage nach der Natur der Lösungen darf eines der ältesten Probleme der exakten Naturwissenschaft genannt werden. Wenn irgendwo, so greifen hier physikalische und chemische Anschauungen ineinander und machen dieses Gebiet zu einer Domäne der physikalischen Chemie. Lange bevor diese Wissenschaft als eine eigene Disziplin behandelt wurde, war die Frage der Lösungen ein gemeinsames und oft strittiges Arbeitsfeld chemischer und physikalischer Autoritäten. Als ein besonderes Kapitel der Chemie trat die Frage nach der Natur der Lösungen jedoch erst auf, als man gelernt hatte, zwischen „Chemischen Verbindungen“ und „Lösungen“ zu unterscheiden. In ersteren treten die Elemente in stöchiometrischen Massenverhältnissen zu neuen Substanzen zusammen, und zwar mit mehr oder minder großer Affinität zu größerer oder geringerer Festigkeit.

Als „Lösungen“ ließen sich im Gegensatz hierzu chemische Systeme definieren, deren Komponenten zwar auch mit einem offensichtlichen, beispielsweise durch Wärmetönung bemerkbaren Vereinigungsbestreben zusammentreten, die aber in ihrem Verhalten von der klassifizierten chemischen Verbindung in charakteristischen Punkten abweichen.

Als deren erster muß das nicht an stöchiometrische Zahlen geknüpfte Massenverhältnis genannt werden. Als zweiter ist der kontinuierliche Gang sämtlicher physikalischer Eigenschaften anzuführen, deren Größe ohne Sprung von der Eigenschaft der einen zu der der anderen Komponente hinüberführt, ein wesentlicher Gegensatz zu den Verbindungen, bei welchen die Eigenschaften der elementaren Komponenten sprunghaft verschwinden.

Mit der Erklärung dieser und damit zusammenhängender Fragen haben sich alle Lösungstheorien zu befassen, und je nach Veranlagung

<sup>44)</sup> Unveröffentlichte Versuche.

<sup>45)</sup> B. 53, 2162 [1920].

<sup>46)</sup> Cellulosechemie 2, 101 [1921].

<sup>47)</sup> B. 54, 2867 [1921].

<sup>48)</sup> Vgl. hierzu W. Traube, B. 54, 3220 [1921].

und Schulung der in Frage kommenden Forscher ist der Angriff des Problems in mehr chemischer oder physikalischer Weise erfolgt.

Ein gewisser Fortschritt war zu verzeichnen, als man zwischen „Gemischen“ einerseits und „Lösungen“ andererseits unterschied, eine Unterscheidung, die mehr als bloße Nomenklatur bedeutet. Als Objekte des ersten Begriffsgebietes kommen hauptsächlich die Gemenge in differenter Gase in Frage, deren Eigenschaften sich sämtlich additiv, d. h. nach der „Mischungsregel“ voraussagen lassen. Man spricht deshalb auch hier immer von „Gasgemischen“, kaum jemals von „Gaslösungen“. Die Bezeichnung „Lösung“ ist im Sprachgebrauch vielmehr für den flüssigen Aggregatzustand vorbehalten, was man anstandslos behaupten kann, da die Anwendung van t’Hoffs auf den festen Aggregatzustand allgemein als Übertragung empfunden werden muß.

Bei den flüssigen Gemengen, den echten Lösungen, sehen wir nun in der weitaus größten Mehrzahl der Fälle wesentliche Abweichungen von der Mischungsregel. Allerdings gibt es auch hier solche aus zwei reinen, chemisch einfachen Flüssigkeiten bestehende Gemenge, deren Eigenschaften sich ebenso additiv berechnen lassen wie die der Gasgemische, und insofern tut man gut, diese Gemenge in Analogie als „Flüssigkeitsgemische“ zu bezeichnen.

Da wir hier mit den technischen Ausdrücken moderner Lösungstheorien operieren, so wird es gut sein, auf die Unterscheidbarkeit zweier Klassen von Eigenschaften hinzuweisen. Erstens diejenigen, die in der Thermodynamik eine Rolle spielen, nämlich: Druck (Partialdruck), Volumen, spezifische Wärme, auch etwa Oberflächenspannung und andere thermodynamische Begriffe. Zu diesen tritt dann der Begriff, der in der Thermodynamik überall verbindend hinzukommt, nämlich die Wärmetönung, hier also die „Lösungswärme“. — Die anderen Eigenschaften sind die nicht-thermodynamischen, wie etwa: Dielektrizitätskonstante, Refraktionsvermögen, optisches Drehungsvermögen, Farbe und Absorption, und anderes mehr. Diese Unterscheidung ergibt sich von selbst, wenn man bedenkt, daß das Gebiet der Lösungen das weiteste Feld für die Anwendung thermodynamischer Erkenntnisse darstellt. Indessen ist diese Einteilung der Eigenschaften in zwei Klassen nicht fundamental, und wir werden sehen, daß gerade die Dolezaleksche Lösungstheorie imstande ist, den analogen Gang beider Kategorien als aus derselben Wurzel stammend aufzuklären.

Um gleich eine Anwendung von dem Gesagten zu machen: Jene Flüssigkeitsgemische zeigen beim Zusammengießen keinerlei Wärmetönung, aber auch keine Volumenkontraktion, und der Partialdruck über jedem Gemisch beliebiger Zusammensetzung ist proportional dem Totaldruck über der reinen Komponente, so daß für den Totaldruck — d. h. nach dem Dalton'schen Gesetz der Summe der Partialdrücke — geschrieben werden kann:

$$(1) \quad p = q_1 p_1 + q_2 p_2,$$

wobei  $q_1$  und  $q_2$  ( $= 1 - q_1$ ) die Konzentrationen, ausgedrückt in Molbrüchen<sup>1)</sup>, bedeuten. Nun ist das Charakteristikum von Gemischen — ohne Rücksicht auf den Aggregatzustand —, daß diese Additivität für jede Eigenschaft vorhanden ist. Man kann also für eine beliebige Eigenschaft  $s$  schreiben:

$$(2) \quad s = q_1 s_1 + q_2 s_2,$$

was eben der Inhalt der Mischungsregel ist.

Anders bei der großen Mehrzahl aller Lösungen. Wie lassen sich nun die zahlreichen Abweichungen von der Mischungsregel erklären, die, was das Problem noch mehr kompliziert, bald nach der einen, bald nach der anderen Seite liegen?

Die Beantwortung dieser Fragen ist ersichtlich recht schwer, so schwierig, daß sich eine Trennung des Problems ergeben hat, die von historischer Bedeutung geworden ist, nämlich die Abtrennung der sogenannten „verdünnten Lösungen“ von den anderen, den „konzentrierten“, oder denen „beliebiger Konzentration“.

In der Tat ist es, was als bekannt vorausgesetzt werden darf, den theoretischen Überlegungen von t'Hoffs, Plancks und anderer gelungen, diesem Gebiete auf thermodynamischem Wege beizukommen und eine ziemlich restlose Erklärung derjenigen Eigenschaften zu geben, die man nach Ostwalds Vorgang als „kollativ“ bezeichnet: Dampfdruckerniedrigung, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunkterschöpfung, osmotischer Druck, — alles Eigenschaften, deren Anwendungsbereich teils aus historischen, teils aber auch aus inhärenten Gründen im wesentlichen auf das Gebiet der verdünnten Lösung beschränkt bleibt.

Vom Standpunkt der konzentrierten Lösungen aus wird nun immer behauptet werden können, daß die verdünnten Lösungen nur ein Grenzgebiet bilden, und daß die Eigenschaften verdünnter Lösungen nur deshalb sich mathematisch so einfach behandeln lassen, weil man sich auf den Eigenschaftskurven — gleichgültig welche Eigenschaft —, bei deren Anfangs- und Endpunkt immer auf einem Kurvenstückchen befindet, das nach allen Methoden der Infinitesimalrechnung immer als geradlinig angesehen werden darf, was dann weiter heißt: An den Anfängen und Endpunkten der Kurven, d. h. wo die Lösungen noch verdünnt sind, können alle Eigenschaften nach der Mischungs-

<sup>1)</sup> Unter Molbruch versteht man das Verhältnis der Mole der einen Substanz zu der Zahl der insgesamt vorhandenen Mole. Diese Zahl kann im Massenwirkungsgesetz — wie es in thermodynamischen Arbeiten vorzugsweise geschieht — an Stelle der Volumenkonzentration oder des Partialdruckes benutzt werden.