

**168. Hans Pringsheim und Kurt Goldstein:
Die Beziehung der α - und β -Polyamylosen zur Inhalts- und
Hüllsubstanz des Stärkekorns. (Beiträge zur Chemie der
Stärke, VII.)**

(Eingegangen am 30. März 1922.)

Nach den grundlegenden Versuchen von Samec¹⁾ entmischen sich Stärkelösungen durch Elektrodialyse derart, daß der elektro-negative gallertartige Anteil in Form einer durchsichtigen Schleimschicht zu Boden sinkt und von der klaren Lösung des nicht gallertartigen Stärkeanteils geschieden wird. Auf diese Weise gelang es, die Hüllsubstanz des Stärkekorns von der Inhaltssubstanz, die wir nach dem Vorgange von Maquenne »Amylopektin« bzw. »Amylose« zu nennen gewohnt sind, besser zu trennen und ihre Eigenschaften schärfer zu charakterisieren. Der kleisterbildende Anteil erwies sich als ein Paarling der Phosphorsäure, der beim Erhitzen mit Wasser unter Druck die festgebundenen Elektrolyte verliert und in ein in Wasser ohne Kleisterbildung lösliches Kohlenhydrat übergeht²⁾. Dieses dephosphorylierte Amylopektin wurde von Samec in die Gruppe der Erythro-amylosen eingereiht, während die Maquenneschen Amylosen als Amylo-amylosen bezeichnet würden³⁾. Wir halten diese Benennung für geeignet, um die Verwechslung der »Amylose« mit den Polyamylosen, die bei der Vergärung der Stärke und des Glykogens durch den *Bacillus mace-*rans entstehen, zu vermeiden.

Wie schon Samec und Mayer¹⁾ andeuten, dürften die Stärkebestandteile zu den beiden Klassen der Polyamylosen, die wir als α - und β -Reihe zu bezeichnen pflegen, in genetischem Zusammenhang stehen. Daß diese Beziehung sehr weit geht, soll hier an bekanntem Material und durch einen besonders charakteristischen Versuch dargelegt werden.

Besonders kennzeichnend für die beiden Stärkeanteile sind ihre Jodfärbungen. Die Erythro-amylosen färben sich mit Jod rotbraun, die Amylo-amylosen blau wie Stärke. In entsprechender Weise bilden die Jod-Additionsprodukte der β -Polyamylosen braunrote Krystalle, während die in metallglänzen-

¹⁾ Samec u. Haerdt, Kolloidchem. Beihefte 12, 288 [1920]; Samec u. Mayer, ebenda 13, 272 [1921].

²⁾ Samec u. v. Hoefft, Kolloidchem. Beihefte 5, 141 [1913]; Samec, ebenda 6, 291 [1914].

³⁾ Kolloidchem. Beihefte 10, 304 [1919].

den grünen Nadeln krystallisierenden Jod-Additionsprodukte der α -Polyamylosen, wie schon ihr Entdecker Schardinger¹⁾ lange vor Karrer²⁾ angab, in feuchtem Zustande blau sind.

Die Erythro-amylosen haben eine spezif. Drehung von $+195$ — 196° , die Amylo-amylosen von $+189^\circ$. Auch hier ist eine Beziehung zur β - und α -Reihe erkennbar, denn die Körper der β -Reihe drehen stärker als die der α -Reihe, die ersteren zwischen $+152$ und 158° , die letzteren zwischen $+132$ und 136° . Die mittlere Molatgröße der Erythro-amylosen wurde zu ca. 130 000 bis 140 000, die der Amylo-amylosen zu 80 000 gefunden, ein Verhältnis, das wenn auch in weiten Grenzen, aber bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen immer noch ziemlich gut, dem Verhältnis von 3:2 entspricht, das den Grundkörpern der β - und der α -Reihe zukommt, die in der Tri- und Diamylose vorliegen.

Der Versuch, die Stärkebestandteile getrennt zu vergären, ist von dem einen von uns schon vor neun Jahren gemacht worden³⁾. Damals wurde die Trennung des Amylopektins von der Amylose nach der Methode von Gatin-Gruzewska⁴⁾ bewirkt und die Stärke entsprechend den Angaben dieser Forscherin in etwa 50 $\frac{1}{2}$ % Amylopektin und 50% Amylose aufgeteilt. Auf Grund der zuverlässigen Trennungsmethode von Samec wissen wir jetzt, daß das frühere Verfahren keine genügende Scheidung der Hüllsubstanz von der Inhaltssubstanz der Stärke ermöglichte, denn Samec gibt an, daß von der letzteren nur ca. 17% in der Kartoffelstärke vorhanden ist. Immerhin gestatten die Ausbeuten, die damals nach der Vergärung des Amylopektins und der Amylose durch den *Bacillus macerans* gewonnen wurden, den Schluß, daß die β -Polyamylosen in größerer Ausbeute aus den Erythro- und die α -Polyamylosen reichlicher aus den Amylo-amylosen entstehen, denn die Aufarbeitung von 28 g Amylopektin und 32 g Amylose gaben folgende Produkte:

Amylopektin:

α -Hexaamylose 0.12 g, α -Tetraamylose 0.8 g, β -Hexaamylose 0.3 g.

Amylose:

α -Hexaamylose 0.12 g, α -Tetraamylose 1.3 g, β -Hexaamylose 0.2 g.

1) vergl. B. 45, 2534 [1912].

2) Naturwissenschaften 1921, 267; Helv. chim. acta 4, 682, 997 [1921].

3) H. Pringsheim u. Eißler, B. 46, 2959 [1913].

4) C. r. 146, 540 [1908]; Journ. de Physiol. et de Pathol. générale 14, 7 [1912].

Nun gaben Samec und Mayer an¹⁾, daß bei Vorhandensein der Amylo-amylosen neben den Erythro-amylosen das Jod zuerst von den ersteren aufgenommen wird, und erst nach Absättigung dieser mit den Erythro-amylosen in meßbare Beziehung tritt. Der Versuch mit α -Tetra- und β -Hexaamylose hat uns ein quantitativ entsprechendes Verhalten enthüllt.

1 g α -Tetraamylose und 1 g β -Hexaamylose wurden in 10 ccm Wasser gelöst und zur heißen Lösung 0.205 g Jod in 5 ccm 10-proz. Jodkalium-Lösung zugegeben. Das über Nacht auskrySTALLISIERENDE Jodprodukt bestand ausschließlich aus grünen Nadeln. Es wog nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Stangenkali 1.21 g. Das Filtrat wurde mit 0.1 g Jod in der entsprechenden Menge Jodkalium-Lösung versetzt. Bald krystallisiert wieder ein Jodprodukt aus, das nun anscheinend nur aus den braunroten Prismen der Trijod-hexaamylose bestand; es wog nach dem Trocknen 0.52 g. Die dritte mit 0.25 g Jod erzielte Fällung bestand wieder aus dem Jod-Additionsprodukt der β -Hexaamylose; sie wog 0.70 g. Im ganzen waren also 1.22 g der Jod-Hexaamylose auskrySTALLISIERT. Unter Einbeziehung des Krystallwassers, das jedoch, wie früher angegeben²⁾, beim Trocknen schwer festzuhalten ist, hätten aus 1 g α -Tetraamylose 1.4 g und aus 1 g β -Hexaamylose 1.5 g Jod-Additionsprodukte erhalten werden können. Wenn man berücksichtigt, daß die Lösung infolge der in ihr noch enthaltenen Jod-Additionsprodukte noch dunkelbraunrot gefärbt war, erwiesen sich die Ausbeuten und die Trennung als durchaus befriedigend.

Zur Kontrolle wurde die erste und die dritte Fällung in wenig Wasser gelöst und in Gegenwart von etwas Silbercarbonat — um die Hydrolyse durch etwa sich bildende Jodwasserstoffsäure zu vermeiden — durch Kochen vom Jod befreit. Nach dem Klären mit Tierkohle schlugen wir aus der ersten Fällung die α -Tetraamylose mit Alkohol nieder, nachdem etwas α -Hexaamylose, die sich beim Kochen immer bildet³⁾, entfernt worden war. Aus der dritten Fällung krystallisierte die β -Hexaamylose in charakteristischer Weise aus. Die Drehungsbestimmung ergab für die zurückgewonnene α -Tetraamylose $+137.5^\circ$ (früherer Wert $+138.5^\circ$) und für die β -Hexaamylose $+157.7^\circ$ (früherer Wert $+158.3^\circ$).

Dadurch ist der exakte Beweis geliefert, daß die α -Polyamylosen genau wie die Amylo-amylosen, aus denen sie offenbar vornehmlich hervorgehen, das Jod zuerst aufnehmen, ehe es von den β -Polyamylosen, die auch in dieser Beziehung ganz den

¹⁾ Kolloidchem. Beihefte 13, 282 [1921].

²⁾ B. 47, 2565 [1914].

³⁾ vergl. B. 46, 2959 [1913].

Erythro-amylosen entsprechen, addiert wird. Die Wahrscheinlichkeit der Beziehung der α -Reihe zur Amylose (Maquenne) und der β -Reihe zum Amylopektin, ist also um eine neue, experimentell scharf begründete Beobachtung vermehrt¹⁾.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß die spezif. Drehung des tierischen Glykogens von $+196.5^{\circ}$ innerhalb der Fehlergrenzen der der Erythro-amylosen entspricht. Während bei der Vergärung der Stärke durch den *Bacillus macerans* auf 6 Tle. α -Tetraamylose nur 1 Tl. β -Hexaamylose gewonnen wird²⁾, entstehen auf dieselbe Weise aus Glykogen auf 1 Tl. α -Tetraamylose 3 Tle. β -Hexaamylose³⁾. Diese Befunde rücken das Glykogen ganz in die Nähe des elektrolytfreien Amylopektins; um es als Erythro-amylose zu erklären, deren braunrote Jodfärbung es bekanntlich zeigt, fehlt nur noch die genauere Festlegung seiner Molatgröße, deren Größenordnung, allerdings auf Grund wenig zuverlässiger Methoden, ebenfalls gegen 140 000 angegeben wurde⁴⁾.

169. Carl Wahl: Über Auflockerung der Brückenbindungen.

(Eingegangen am 22. März 1922.)

Die Brückenbindungen in den Äthergruppen⁵⁾ $>C-O-C<$ und $>C-S-C<$ gelten mit Recht als fest. Es bedarf im allgemeinen der stärksten Mittel, um sie zu sprengen; doch ist schon eine Anzahl von Stoffen bekannt geworden, deren Brückenbindungen unter dem Einfluß energiereicher Gruppen (z. B. Acetyl, Benzoyl usw.) mehr oder weniger stark aufgelockert sind.

Eine systematische Bearbeitung und zusammenfassende Darstellung dieses Einflusses fehlt noch. Bis jetzt finden sich in der Literatur in der Hauptsache nur zufällige, weit zerstreute Bemerkungen. Um zu allgemeineren Schlußfolgerungen zu kommen, sind noch umfangreiche experimentelle Untersuchungen notwendig, die ich vor einiger Zeit in Angriff genommen habe. Um diese bei der zusammenfassenden Darstellung und theoretischen

¹⁾ Daß das Jod von der löslichen Stärke in 2 Stufen aufgenommen wird, geben soeben v. Euler u. Myrbäck, A. 428, Heft 1 [1922] an.

²⁾ B. 46, 2960 [1913].

³⁾ H. Pringsheim u. Lichtenstein, B. 49, 364 [1916].

⁴⁾ Gatin-Gruzewska, Archiv f. d. ges. Physiol. 105, 115 [1904]. v. Knaffl-Lenz, H. 46, 294 [1905].

⁵⁾ Die Untersuchungen sollen später auch auf andere Brücken ausgedehnt werden.