

**313. P. Karrer: Polysaccharide (XVI. Mitteilung)¹⁾.
(Experimentell mitbearbeitet von W. Fioroni.)**

(Eingegangen am 13. Juli 1922.)

Die Verbrennungswärmen der Amylosen und anderer Kohlenhydrate hatten mir seinerzeit die Grundlage für eine Reihe theoretischer Schlußfolgerungen abgegeben²⁾. Es war daher wünschenswert, diese Verbrennungswärmen mit möglichster Genauigkeit nochmals nachzukontrollieren. Dank dem Entgegenkommen von Hrn. Dr. Schläpfer, Direktor der Eidgenöss. Anstalt zur Untersuchung von Brennstoffen, der uns eine sehr genau arbeitende Verbrennungsbombe zur Verfügung stellte³⁾, war es uns jetzt möglich, den Calorien-Gehalt der Amylosen und anderer Kohlenhydrate mit 1—2^o/₁₀₀ Genauigkeit festzustellen.

Die Verbrennungsbombe war mit Benzoesäure geeicht, wobei als Verbrennungswert für 1 g Benzoesäure 6324.5 cal. angenommen wurden. Für Rohrzucker und Naphthalin bestimmten wir hernach die Verbr.-Wärmen zu:

1 g Rohrzucker 3945.0, 3946.7, 3945.4, 3945.2, 3945.5, 3944.2, Mittel **3945.3⁴⁾**,
1 g Naphthalin 9610.4, 9613.2, 9613.0, 9614.8, 9615.2, 9613.0, Mittel **9613.3⁴⁾**.

Für die krystallisierten Amylosen (alle Substanzen waren 2 Stdn. bei 110° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet) wurden die früher von Schläpfer und Gschwind für uns gemessenen Werte im allgemeinen trefflich bestätigt, einzig der Calorien-Gehalt der Diamylose wurde bei der neuen Messung noch eine Kleinigkeit höher befunden.

Wir geben im Folgenden die neu ermittelten Verbrennungswärmen für je 1 g Trockensubstanz wieder und setzen dahinter, in Klammer, die alten Werte:

¹⁾ XV. Abhandlung. *Helv. chim. acta* 5, 187' [1922].

²⁾ *Helv. chim. acta* 4, 678 [1921].

³⁾ Die Apparatur wird in der Dissertation von W. Fioroni und in einer Arbeit von Schläpfer und Fioroni in den *Helv. chim. acta* beschrieben werden.

⁴⁾ Durch elektrische Verbrennung in Amerika (*Bull. Bur. of Stand.* 11, 252 [1915]) bestimmte Verbrennungswärme für 1 g Rohrzucker 3945 cal., für 1 g Naphthalin 9613.6 cal.

1 g Diamylose	4285 cal. (4235)
1 g α -Tetramylose	4196 » (4186)
1 g α -Octamylose ¹⁾	4620 » (4610)
1 g β -Hexamylose	4166 » (4165)
1 g Laevoglucosan	4181 » (4186)
1 g »Triamylose« (identisch mit β -Hexamylose) ²⁾	4165.2 »

Die Polymerisation erfolgt also, worauf wir früher schon aufmerksam machten, von der Diamylose zur α -Tetramylose exotherm, nachher, zur Octamylose stark endotherm. Die seinerzeit gezogenen Schlußfolgerungen bedürfen keiner Änderung.

Da es wünschenswert war, auch weiteres Versuchsmaterial für die von uns diskutierte Frage beizubringen, ob sich für jeden Zucker der allgemeinen Formel $(C_6H_{12}O_6)_n - (n-1) H_2O$ theoretisch die Verbrennungswärme annähernd vorausberechnen lassen würde³⁾, so erweiterten wir unsere früheren Messungen auch nach dieser Richtung.

Zunächst wurde die noch unbekannte Verbrennungswärme der Cellobiose bestimmt. Die Cellobiose war bis zur Asche-Freiheit aus Wasser umkrystallisiert und bei 110° im Vakuum getrocknet worden. Sie enthält dann ca. $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O und nicht, wie man in der Literatur findet, $\frac{1}{4}$ Mol. H_2O .

Bei der Elementaranalyse wurde gefunden

C 41.18, 41.29, H 6.44, 6.43.

Hieraus berechnet sich, daß die Cellobiose 2.2% Wasser enthielt.

Für 1 g Cellobiose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2.2\% H_2O$, fanden wir die Verbrennungswärme 3857 cal., somit für 1 g wasserfreie Cellobiose 3944 cal. Die entsprechenden Werte sind für 1 g Rohrzucker 3945 cal.⁴⁾, 1 g Milchzucker 3953 cal., 1 g Maltose 3949 cal. Innerhalb der Fehlergrenze der Methode zeigen alle diese Disaccharide $C_{12}H_{22}O_{11}$ denselben Calorien-Gehalt.

Dies zeigt sich auch, wenn man die Verbrennungswärmen ihrer Octacetylverbindungen bestimmt. Wir fanden für

1 g getrocknetes Maltose-acetat	Verbrennungswärme 4468 cal.
1 g » Cellobiose-acetat	» 4471 »

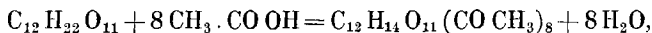
¹⁾ Wir können uns vorläufig nicht entschließen, die Bezeichnung »Octamylose« in α -Hexamylose abzuändern, wie dies Pringsheim befürwortet, da wir die Methode, die zur Molekulargewichts-Bestimmung Verwendung fand, nicht als zulässig anerkennen können.

²⁾ Die identischen Verbrennungswärmen von β -Hexamylose und »Triamylose« bestätigen neuerdings deren Identität.

³⁾ Helv. chim. acta 4, 678 [1921].

⁴⁾ Eigene Messung.

Die letzten Werte lassen sich auf ihre Richtigkeit nachprüfen, wenn man der bekannten Tatsache Rechnung trägt, daß die Bildungswärmen bei den Veresterungsvorgängen klein sind¹⁾. Denn da die octacetylierten Zucker aus den Zuckern selbst nach folgender Bruttogleichung gebildet werden:



so gilt:

$$\begin{array}{rcll} \text{M.-V.}^2) \text{ der Maltose} + 8 \text{ M.-V. der Essigsäure} & = & \text{M.-V. der Octacetyl-maltose} & \\ (1351.9 \text{ Cal.}) & (1676.3 \text{ Cal.}) & = & x \\ \text{Ber. M.-V. der Octacetyl-maltose } x & = & 3028.2 \text{ kg-Cal.} & \\ \text{Gef. } \gg \gg \gg \gg & = & 3027.7 \gg \gg^3) & \end{array}$$

Die Übereinstimmung dieser Werte kann als Kontrolle gelten für die Richtigkeit der bestimmten Verbrennungswärmen der acetylierten und nicht acetylierten Maltose und zugleich als neues Beispiel, daß die Bildungswärme bei Veresterungen sehr gering ist.

Für Cellobiose-octacetat läßt sich aus den oben mitgeteilten Zahlen eine Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen zwischen Theorie und Messung ebenfalls durch analoge Berechnung nachweisen.

Gefunden Molekulare Verbrennungswärme 3031 kg-Cal., berechnet aus dem Calorien-Gehalt der Cellobiose 3025.5 kg-Cal.

Früher habe ich schon darauf hingewiesen, daß die Verbrennungswärme der Raffinose, des einzigen Trisaccharids, dessen Calorien-Gehalt bestimmt ist, Übereinstimmung zeigt mit dem von der Theorie geforderten Wert⁴⁾. Um zu untersuchen, ob auch bei längeren Saccharid-Ketten die Verbrennungswärmen regelmäßig ansteigen, war es wünschenswert, noch für ein Tetrasaccharid die Verbrennungswärme zu ermitteln. Hr. Kollege Winterstein hat uns gütigst eine kleine Menge Stachyose aus der Sammlung von E. Schulze zur Verfügung gestellt. Das Präparat, in evakuierter Röhre aufbewahrt, war hübsch krystallisiert und enthielt nur Spuren von Asche.

Da die Stachyose sich kaum ohne Zersetzung vom Krystallwasser befreien läßt, benutzten wir zur Verbrennung das krystallwasser-haltige Produkt und bestimmten durch Elementaranalysen die Menge des Krystallwassers:

$$\begin{array}{rcll} \text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_{21} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O.} & \text{Ber. C 40.48,} & \text{II 6.33.} & \\ & \text{Gef. } \gg 40.32, 40.42, & \gg 6.26, 6.65. & \end{array}$$

¹⁾ vergl. z. B. die Zusammenstellung von R. O. Herzog.

²⁾ M.-V. = Verbrennungswärme für 1 Grammol.

³⁾ Verbrennungswärme von 1 g Maltose-octacetat (4468 kleine cal.) multipliziert mit Mol.-Gew. des Maltose-octacetats.

⁴⁾ Helv. chim. acta 4, 678 [1921].

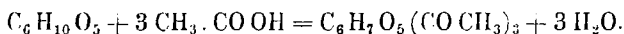
Die für die wasserhaltige Substanz ermittelte Verbrennungswärme pro 1 g war 3808 cal. Für wasserfreie Stachyose berechnet sich hieraus 4065 cal. pro 1 g.

Die vorausberechnete wahrscheinliche Verbrennungswärme für 1 g eines Zuckers $C_{24}H_{42}O_{21}$ betrug ca. 4058 cal.¹⁾ Der für Stachyose ermittelte Wert 4065 cal. ist davon nicht weiter verschieden, als die Bestimmungsfehler betragen, die der Methode anhaften.

Aus den Verbrennungswärmen der α -Amylosen geht hervor, wie sehr jene vom Polymerisationsgrad abhängen und wie empfindlich sie auf Änderungen im Polymerisationsgrad reagieren. Wir versprachen uns daher aus dem Vergleich der Verbrennungswärmen von Acetyl-cellulose, -stärke, -inulin einerseits, und den nicht acetylierten Polysacchariden andererseits einen Gewinn für die Beurteilung der Frage, ob bei der Acetylierung dieser Stoffe Depolymerisation eintritt. Aus diesem Grunde wurden die Verbrennungswärmen von acetylierter Cellulose²⁾, acetylierter Stärke²⁾ und acetyliertem Inulin gemessen. Alle Präparate waren im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 120° getrocknet. Wir fanden:

Verbrennungswärme für 1 g Stärke-hexacetat $[C_6H_7O_5(COCH_3)_3]_2$	4499 cal.
» » 1 g Cellulose-hexacetat $[C_6H_7O_5(COCH_3)_3]_2$	4496 »
» » 1 g Inulin-triacetat $C_6H_7O_5(COCH_3)_3$	4522 »

Die Acetylierung dieser Kohlenhydrate vollzieht sich nach der einfachsten Bruttogleichung:



Wenn wir als Verbrennungswärmen für 1 g Stärke 4182 cal. und für 1 g Cellulose 4185 cal. einsetzen und für 1 g Inulin den hier neu bestimmten Wert von 4190 cal. (Berthelot gab 4187 cal. für Inulin an), so dürfen wir bei Vernachlässigung der erfahrungsgemäß kleinen Veresterungswärme ansetzen:

$$\begin{array}{rcl} \text{M.-V.}^3) \text{ der Stärke} + 3 \times \text{M.-V. der Essigsäure} & = & \text{M.-V. der Acetylstärke.} \\ 677.4 \text{ Cal.} & 628.6 \text{ Cal.} & = x \\ & x = 1306.0 \text{ kg-Cal.} & \end{array}$$

Gefunden haben wir für 1 Mol. Acetylstärke [zu $C_6H_7O_5(COCH_3)_3$ gerechnet] 1296.5 kg-Cal. Die Differenz ist also nicht größer als

¹⁾ Helv. chim. acta 4, 689 [1921].

²⁾ Die Präparate sind durch ein neues, besonders schonendes Acetylierungsverfahren hergestellt worden.

³⁾ M.-V. = Verbrennungswärme für 1 Gramm, das Mol. ($C_6H_{10}O_5$) eingesetzt.

sie in vielen analogen Fällen beobachtet wird¹⁾, wo man solche Differenzen durch die bei der Veresterung auftretende Bildungswärme erklärt, soweit nicht Bestimmungsfehler die Schuld daran tragen.

Für Cellulose-acetat berechnet sich aus der Verbrennungswärme der Cellulose (4185 cal. pro g) in gleicher Weise die Verbrennungswärme für 1 Grammolekül zu 1306.5 kg-Cal.; gefunden wurden 1284.8 kg-Cal.

In Wirklichkeit ist die Übereinstimmung zwischen vorausberechneter und gefundener Verbrennungswärme von Acetylstärke und Acetylcellulose wahrscheinlich noch eine etwas bessere. Acetylstärke und Acetylcellulose halten nämlich selbst beim Vakuumtrocknen bei 120—130° hartnäckig Spuren von Feuchtigkeit (ca. 0.3%) zurück. Bringt man diese in Anrechnung, so erhöhen sich die Verbrennungswärmen für 1 g Acetylstärke und Acetylcellulose auf ungefähr 4515—4520 cal., und die Übereinstimmung mit der Vorausberechnung wird eine noch bessere.

Aus dem Calorien-Gehalt des Inulins (4190 cal. für 1 g) ergibt sich die Verbrennungswärme für 1 Mol. Inulin-acetat, $C_6H_7O_5(COCH_3)_3$, als 1307.3 kg-Cal.; gefunden wurden 1302.3 kg-Cal.

Diese Zahlen sprechen nicht dafür, daß bei der Acetylierung von Stärke, Cellulose und Inulin am Polymerisationsgrad dieser Kohlenhydrate etwas Wesentliches geändert wird. Wir würden sonst sehr wahrscheinlich ganz bedeutend größere Differenzen zwischen den wirklichen Verbrennungswärmen der Acetylprodukte und den aus der Verbrennungswärme von Essigsäure und unacetyliertem Polysaccharid theoretisch errechneten finden müssen. Wenigstens in der Reihe der polymeren α -Amylosen ist der Polymerisationsgrad von ganz bedeutendem Einfluß auf den Calorien-Gehalt des Saccharids, so daß man die gleiche Erscheinung auch für andere Polymerisationsreihen mit einer gewissen Berechtigung erwarten darf²⁾. Es ist vielleicht nicht unnötig, wieder darauf hinzuweisen, daß auch Stärke und Glykogen gleich hohen Calorien-Gehalt besitzen,

¹⁾ z. B.	Gefunden	Berechnet aus den M.-V. der Komponenten
Äthylacetat M.-V.	536.8	535.1 Cal.
Methylacetat M.-V.	395.3, 390.0	379.5 »
Tributyrin M.-V.	1941.3	1969.0 »
Trilaurin M.-V.	5703	5708.8 »
²⁾ Auch für andere polymere Verbindungen trifft Ähnliches zu, z. B.		
Verbrennungswärme für 1 g flüssigen Acetaldehyd	6338 cal.	
» » 1 g » Paraaldehyd	6130 »	

was bei verschieden hohem Polymerisationsgrad schwer verständlich wäre.

An zwei Orten zugleich¹⁾ hat Hr. H. Pringsheim zu unseren Kohlenhydrat-Arbeiten Stellung genommen. Ich möchte nur einige wenige Punkte seiner Einwendungen besprechen, da sie zur Beurteilung auch der übrigen Kritik genügen.

Wir hatten durch chemische Untersuchung die Identität der Hexamylose und der Triamylose festgestellt²⁾; Prof. Niggli hat sie krystallographisch identisch erklärt, und Prof. Johnson, der die Triamylose und die Hexamylose von Hrn. Pringsheim erhalten hatte, stellte ebenfalls ihre krystallographische Identität fest. Anstatt diese zuzugeben, sagt Pringsheim, die beiden Substanzen seien doch verschieden, und zur Stütze dieser Ansicht glaubt er unsere Untersuchungsmethoden kritisieren zu sollen.

1. Die Acetyl-bromid-Spaltung.

Wir hatten seinerzeit gefunden, daß aus 1 g »Triamylose« bei der Einwirkung von Acetyl-bromid gleich viel Heptacetyl-maltose gewonnen werden kann, wie aus 1 g Maltose selbst, was sich mit der Auffassung als Trisaccharid nicht vereinbaren läßt. Wir schrieben damals: »aus 1 g Triamylose erhielten wir 0.533 g reine Heptacetyl-maltose vom Schmp. 178°³⁾«. Hr. Pringsheim aber sagt über diesen, von uns angegebenen Befund: »wie gering brauchen die Schwankungen im Reaktionsverlauf zu sein, um im abgedampften Chloroformrückstand 0.5 g undefinierter Substanz statt nur 0.4 g zu finden«⁴⁾. Diese Bemerkung ist ungewöhnlich und zeigt, daß Pringsheim die Heptacetyl-maltose unbekannt sein muß, sonst müßte er wissen, daß die Heptacetyl-maltose zu den am schönsten krystallisierenden Verbindungen der ganzen Zuckerchemie gehört, daß ihre Reindarstellung und ihre Identifizierung überaus leicht sind, und daß man sie überhaupt mit keiner anderen Substanz verwechseln kann.

¹⁾ B. 55, 1414 [1922]; Z. Ang. 1922, 345 ff.

²⁾ Jene Abhandlung (Helv. chim. acta 5, 181 [1922]), von der ich Hrn. Pringsheim vor der Drucklegung Kenntnis gegeben hatte, ist mit dessen ausdrücklicher Zustimmung veröffentlicht worden. Leider konnte sich Hr. Pringsheim nicht entschließen, mir seinerseits von seinen, gegen einzelne Punkte unserer Arbeiten erhobenen Bedenken vor der Publikation Mitteilung zu machen, er scheint einer öffentlichen Erörterung den Vorzug gegeben zu haben.

³⁾ Helv. chim. acta 5, 182 [1922].

⁴⁾ B. 55, 1437 [1922].

Darum gerade haben wir sie ja jeweilen gewählt, um die beim Acetylbromid-Abbau entstehende amorphe Aceto-brommaltose zu charakterisieren. Wir können nur nochmals betonen, daß, wie schon E. Fischer angegeben hat, mit größter Regelmäßigkeit und Konstanz aus Maltose bei der Acetylbromid-Einwirkung (0°) 80% rohe Aceto-brommaltose entstehen und aus ihr $\frac{1}{3}$ des Gewichtes krystallisierte reine Heptacetyl-maltose, und daß man aus den Amylosen der α -Reihe, aus löslicher Stärke, Glykogen und β -Hexamyllose (und der damit identischen »Triamylose«) genau dieselbe Menge Heptacetyl-maltose gewinnt.

2. Die Alkalihydroxyd-Verbindungen der Anhydrozucker.

In allen unseren Abhandlungen hatten wir auf die leichte Dissoziation dieser Molekülverbindungen in Wasser hingewiesen, eine Eigenschaft, die verlangt, daß die Alkalihydroxyd-Verbindungen der Anhydrozucker in konzentrierten oder mäßig konzentrierten Laugen und bei Anwesenheit von nur wenig Wasser dargestellt werden. Pringsheim sagt also nichts Neues, wenn er dies wiederholt.

Er hat eine andere Methode gefunden, die einwandfreiere Resultate ergeben soll: »Triamylose-acetat« und Inulin-acetat werden mit absol. Alkohol angefeuchtet und hierauf mit Natriumalkoholat-Lösung einige Zeit (eine bis mehrere Stunden) aufbewahrt; hierauf nutschts man das Produkt ab — unter sorgfältigstem Feuchtigkeitsausschluß —, wäscht mit absol. Alkohol aus und trocknet im Vakuum.

Dem so gewonnenen »Triamylose-Natriumhydroxyd« gibt Pringsheim die Formel $(C_6H_{10}O_5)_3, NaOH^1$, dem Inulin-Natriumhydroxyd $(C_6H_{10}O_5)_5, NaOH^2$. Woher — so möchten wir fragen — kommt die Natronlauge, wenn mit absol. Alkohol und Natriumalkoholat gearbeitet wird? Es ist nicht der Versuch gemacht, sie nachzuweisen, selbst eine Elementaranalyse fehlt. Wir stellten nach seiner Vorschrift das Produkt aus Inulin-acetat her; es wurde mit ca. 2 l absol. Alkohol ausgewaschen (bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion), dann im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Es enthält Natriumalkoholat; löst man es in Wasser auf und destilliert ab, so geht der Alkohol über und kann leicht mit der Jodoform-Probe und als Benzoessäure-ester bestimmt werden.

¹⁾ B. 55, 1414 [1922].

²⁾ B. 55, 1424 [1922].

Unter diesen Umständen halten wir es für überflüssig, über die Alkaliverbindungen der Anhydro-zucker weiter zu diskutieren. Wir haben unseren früheren Angaben, die neuerdings wieder nachkontrolliert wurden, nichts mehr hinzuzufügen. Sie geben die tatsächlichen Verhältnisse richtig wieder.

3. Die Löslichkeiten von Triamylose und Hexamylose in Wasser.

Pringsheim findet kleine Unterschiede (Löslichkeit der Triamylose 1.3%, der Hexamylose 2.4%). Die angewandte Methode erfordert eine Bemerkung: »Die Substanz wurde in der Hitze in Wasser gelöst, und die Lösung bei 20° bis zur Vollendung der Krystallisation aufbewahrt«. Man weiß, daß diese Methode der Löslichkeitsbestimmung nur angewandt werden darf, wenn während des Krystallisierens ständig gerührt und die Gefäßwand gekratzt wird; andernfalls ist sie wegen der Übersättigungserscheinungen ungenau. Wenn man die beiden fein gepulverten, reinen Substanzen in gleich großen Schüttelflaschen mit gleich viel Wasser auf der gleichen Schüttelmaschine bei gleicher Temperatur gleich lange schüttelt, so findet man, wie wir beschrieben haben, die Löslichkeiten identisch.

4. Wir hatten gezeigt, daß α -Tetramylose und Diamylose von Pankreas-Diastase zu einem kleinen Teil in reduzierenden Zucker verwandelt werden. Pringsheim meint, es seien den α -Amylosen anhaftende Stärke-Dextrine, die zerlegt würden. Trotzdem wir keine Anhaltspunkte dafür besitzen, daß die seinerzeit zur Enzym-Hydrolyse benutzten, einheitlich aussehenden, häufig umkrystallisierten Amylosen noch anhaftende kleine Mengen Dextrine enthalten hätten, gebe ich zu, daß der Pringsheimsche Einwurf eine nochmalige Prüfung dieser Frage nötig macht.

Prof. Löffler (Zürich) hat kürzlich festgestellt, daß 20 g Tetramylose, bei Diabetes-mellitus-Patienten per os verabreicht, deren Blutzucker-Spiegel ungefähr um denselben Betrag erhöhen, wie dieselbe Menge per os eingenommene Stärke. Die Tetramylose wird also vom Organismus in Zucker verwandelt; bezeichnenderweise wird das enzymfeste Laevoglucosan nach Versuchen von Prof. Asher-Bern vom Organismus der Ratte nach Verfütterung per os auch nicht spurenweise verbrannt. Diese Versuche zeigen von einer anderen Seite, daß zwischen α -Tetramylose und Enzymen Wechselwirkungen bestehen.

Gegen die Pringsheimsche Kritik ist ferner einzuwenden, daß nicht einmal die Zahlen richtig ausgerechnet sind, mit denen er uns widerlegen will. Wir hatten früher gefunden, daß bei der diastatischen Spaltung der Diamylose und der Tetramylose eine Änderung im Drehungsvermögen der Reaktionsflüssigkeit nicht beobachtet werden kann, und hieraus vorsichtig den Schluß gezogen, daß bei dieser Hydrolyse wahrscheinlich Maltose, nicht Glucose, gebildet wird. Denn Maltose, α -Diamylose und α -Tetramylose haben fast dieselbe spez. Drehung (ca. 138°), Glucose eine viel kleinere (53° für Gleichgewicht von α - und β -Form). Pringsheim bestreitet, daß unsere Versuche zwischen Maltose und Glucose entscheiden könnten: »... die 17 mg gebildete Maltose in den 12 ccm Flüssigkeit hätten unter Voraussetzung der Verwendung eines 1-dm-Rohres eine Drehung von knapp $+0.02^\circ$ veranlaßt. Hätten die 20 mg Cu jedoch Glucose entsprochen, so hätte die ablesbare Drehung nur 0.008° betragen. Die Differenz wäre also etwa 0.012° gewesen, ein Wert, der vollkommen innerhalb der Fehlerquellen der Ablesung liegt.«

Pringsheim hat sich in den Dezimalen geirrt: 17 mg Maltose drehen in 12 ccm Flüssigkeit im 1-dm-Rohr nicht 0.02° , sondern 0.2° , und eine 20 mg Cu entsprechende Glucose-Menge müßte nicht um 0.008° , sondern um 0.048° die Polarisationssebene ablenken; Differenz somit 0.152° . Die Überlegung von Hrn. Pringsheim ist auch sonst unrichtig. Man müßte sagen: entsprechen die 20 mg Cu Traubenzucker, so ist dessen Menge 11 mg, die Drehung 0.048° ; 11 mg Traubenzucker könnten aber aus 10 mg Tetramylose entstanden sein, deren Drehung ist 0.115° ; Differenz somit 0.067° , ein Unterschied, der sich bekanntlich sehr leicht ablesen läßt.

5. Da Pringsheim für die acetylierte Hexamylose Molekulargewichte gefunden hat, die auf eine acetylierte Triamylose stimmen, so ist meine Ansicht, daß sich acylierte Anhydrosucker zu Molekulargewichtsbestimmungen nicht eignen, bestätigt. Trotzdem will Hr. Pringsheim nicht zustimmen, und er bestimmt auf demselben Weg die Mol.-Gewichte von acetylierter Octamylose, acetyliertem Inulin u. a. mehr. Er wird nicht erwarten, daß man ihm auf diesem Pfad unsicherer Folgerungen nachschreitet.

Nur beiläufig sei erwähnt, daß wenn man das Molekulargewicht der acetylierten Hexamylose nach der hübschen Methode von Ras¹⁾ bestimmt, man Werte von ca. 1950 findet, also gerade das Dop-

¹⁾ B. 55, 1051 [1922].

pelte derjenigen von Pringsheim. Für das Acetylderivat von Zulkowskys löslicher Stärke fanden wir unter denselben Bedingungen Mol.-Gew. 2500. Irgend eine Bedeutung legen wir diesen Zahlen aus den angeführten Gründen nicht bei.

Früher hat Pringsheim mit den Benzoyl-amylosen Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt. Hierzu müssen wir bemerken, daß er keine reinen Benzoyl-amylosen in der Hand gehabt haben kann, denn diese sind im Gegensatz zu seinen Angaben in kaltem Alkohol fast gar nicht, in heißem sehr wenig löslich. Sie verhalten sich in dieser Beziehung wie andere benzoyleierte Anhydrozucker, benzoyleierte Stärke usw. Vermutlich bestanden die Pringsheimschen Präparate grobenteils aus Benzoesäure-anhydrid¹⁾ und Benzoesäure.

6. Das Unverständlichste an den Ausführungen Pringsheims sind seine Angaben über die sog. Trifuctose, die er für den Grundkörper des Inulins hält²⁾. Darstellung: Die durch Acetylierung des Inulins mit Essigsäure-anhydrid-Eisessig gewonnene amorphe Masse wird mit absol. Alkohol übergossen, mit absolut-alkoholischer Lösung von Natriumalkoholat verseift, wobei sich eine Natriumhydroxyd-Verbindung von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_3NaOH$, das Trifuctose-Natriumhydroxyd bildet! Auch hier die Frage, woher stammt die Natronlauge? Wie soll sie entstehen, wenn man mit absol. Alkoholat-Lösungen arbeitet? Wir möchten hoffen, daß diese »Trifuctose«, die auch nicht ein einziges Merkmal chemischer Individualität besitzt, wenigstens nicht in die Literatur übergehe.

7. Solange die Synthese der zucker-unähnlichen Polysaccharide nicht verwirklicht werden kann, wird es Aufgabe der Polysaccharid-Forschung bleiben, auf Grund der Ergebnisse neuer Abbaureaktionen die Konstitutionsmöglichkeiten der Kohlenhydrate enger und enger zu ziehen. Ein Erfolg kann aber nur erwartet werden, wenn man endlich davon absieht, jedes amorphe, der Kennzeichen chemischer Individualität entbehrende Produkt als neue, chemisch definierte Verbindung anzusprechen, und aus den Eigenschaften der Dextrine und acetylierten Dextrine, die nicht die geringste Gewähr für Einheitlichkeit bieten, weitzielende Schlüsse zu ziehen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Darauf deutet auch die Angabe hin, daß diese Benzoylprodukte durch einmaliges Aufkochen mit $\frac{1}{10}$ -n. verdünnt-alkoholischer Natronlauge vollständig verseift werden. In Wirklichkeit ist zur Verseifung benzoyleierter Anhydro-zucker langes Kochen mit verd. Laugen notwendig.

²⁾ B. 55, 1414 u. ff. [1922].