

273. Arthur Beiser und Hans Pringsheim: Notiz über Molekulargewichts-Bestimmungen an Kohlehydraten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. August 1933.)

I. Im vorigen Jahre haben Pringsheim und Weiss¹⁾ die Richtigkeit der Bernerschen Angaben über die Kryoskopie künstlich mit Alkohol versetzter Inulin-Lösungen bestritten, da nach ihren Messungen bei den in Frage kommenden Konzentrationen für Alkohol ein falsches Molekulargewicht ermittelt wurde. Dem ist Berner²⁾ entgegengetreten, und zwar unter Verweis auf die im Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., wiedergegebenen Zahlen. Hier handelt es sich jedoch meist um sehr viel höhere Alkohol-Konzentrationen. Bei der in Frage kommenden Verdünnung treten fraglos Unstimmigkeiten auf. Hierauf hat schon Raoult³⁾ hingewiesen. Später hat Haustrath⁴⁾ an Stelle der molekularen Gefrierpunkts-Depression des Wassers von 1.86 für verdünnte alkohol. Lösungen die folgenden Werte ermittelt:

| molar | % | molekular. Gefrierpkt.-Depress. |
|-------|-------|---------------------------------|
| 0.008 | 0.037 | 1.68 |
| 0.016 | 0.074 | 1.67 |
| 0.036 | 0.160 | 1.74 |

während im Gegensatz dazu unsere Messungen eine zu hohe molekulare Gefrierpunkts-Depression für Wasser ergaben:

| g Sbst. | g Wasser | Δ | Mol.-Gew. |
|---------|----------|--------------------|-----------|
| 0.040 | 30 | 0.074 ⁰ | 33.5 |
| 0.016 | 30 | 0.036 ⁰ | 27.5 |
| 0.008 | 15 | 0.026 ⁰ | 38.0 |
| 0.120 | 15 | 0.340 ⁰ | 43.7 |

| molar | % | molekular. Gefrierpkt.-Depress. |
|-------|-------|---------------------------------|
| 0.027 | 0.13 | 2.55 |
| 0.011 | 0.053 | 3.10 |
| 0.011 | 0.053 | 2.23 |
| 0.17 | 0.80 | 1.95 |

Berner setzt bei seinen Berechnungen die normale Gefrierpunkts-Depression des Wassers ein, was jedoch bei den verd. alkohol. Lösungen nicht zuverlässig ist. Wir bleiben also bei unserer Meinung, daß die Anwendung des Additivitäts-Prinzips bei kryoskopischen Messungen, wenn Alkohol in verd. Lösung gegenwärtig ist, nicht statthaft ist.

II. In neuerer Zeit beschäftigen sich Hess und Ullmann⁵⁾ mit osmotischen Untersuchungen an verd. Lösungen polymerer Kohlenhydrate mit Hilfe eines speziell für diesen Zweck sinnreich konstruierten Apparates⁶⁾. Zum Vergleich zogen sie unter anderem auch α -Methyl-glucosid heran⁷⁾.

¹⁾ B. 65, 1807 [1932].

²⁾ B. 66, 397 [1933].

³⁾ Ztschr. physikal. Chem. 27, 657 [1898]; vergl. auch Loomis, Ztschr. physikal. Chem. 32, 603 [1900], besonders für Äther. ⁴⁾ Ann. Physik [4] 9, 549 [1903].

⁵⁾ Biochem. Ztschr. 251, 458 [1932]; A. 498, 77 [1932]; B. 66, 495 [1933].

⁶⁾ Ullmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) 156, 419 [1931], 164, 318 [1933].

⁷⁾ B. 66, 68 [1933].

Sie beobachteten einen Einfluß der Temperatur auf den Lösungs-Zustand, und zwar machte sich bei 20^0 bereits oberhalb von 0.06 % deutlich Assoziation bemerkbar. Die Verfasser nehmen daher an, „daß die aufgefundene Assoziations-Erscheinung einen Temperatur-Koeffizienten in dem Sinne besitzt, daß die Assoziation mit steigender Temperatur zunimmt“. Bei der Kryoskopie fanden sie innerhalb dieses Konzentrations-Bereiches annähernd das richtige Molekulargewicht, was wir bestätigten:

| g Sbst. | g Wasser | Konzentrat. in % | Δ | Mol.-Gew. |
|---------|----------|------------------|--------------------|-----------|
| 0.2032 | 15 | 1.35 | 0.136 ⁰ | 185 |

Wir prüften nun den Lösungs-Zustand von α -Methyl-glucosid in siedendem Wasser und fanden bei der Ebulioskopie⁸⁾ in gleich verd. Lösungen einen kolloidalen Lösungs-Zustand, d. h. statt einer Siedepunkts-Erhöhung einen kleinen Abfall. Ein Vergleich mit Rohrzucker führte zu demselben unerwarteten Ergebnis:

| g Sbst. | g Wasser | Konzentrat. in % | Δ | Mol.-Gew. |
|---------------------------|----------|---------------------|---------------------|-----------|
| α -Methyl-glucosid | 15 | 0.21 | -0.016 ⁰ | — |
| | 15 | 0.65 | -0.014 ⁰ | — |
| | 15 | 1.01 | -0.014 ⁰ | — |
| Rohrzucker . . . | 15 | 1.17 | -0.008 ⁰ | — |
| | 15 | 1.08 | -0.0 ⁰ | — |

Im Gegensatz zu diesen Feststellungen fanden wir Angaben über die Molekulargewichts-Bestimmungen von Glucose⁹⁾, Fructose⁹⁾ und Rohrzucker¹⁰⁾ in der Literatur mit normalem Ergebnis. Hier waren aber die Konzentrationen sehr viel höher, beim Rohrzucker 2.4 resp. 4.3 %. Bei hoher Konzentration konnten wir nun sowohl beim Rohrzucker, als auch beim α -Methyl-glucosid bei der Ebulioskopie zu einer normalen Bestimmung und richtigen Ermittlung der Molekulargröße der beiden Kohlehydrate gelangen:

| g Sbst. | g Wasser | Konzentrat. in % | Δ | Mol.-Gew. |
|---------------------------------|----------|---------------------|----------|-----------|
| Rohrzucker . . . | 1.1685 | 15 | 7.65 | 364 |
| α -Methyl-glucosid . . . | 0.9529 | 15 | 6.35 | 212 |

Wir sind deshalb der Meinung, daß die Ermittlung der Molekulargröße von Kohlehydraten aus dem Lösungs-Zustand ungeachtet der Verfeinerung der Apparatur und der Genauigkeit der Messungen in Anbetracht der Unklarheiten über den Lösungs-Zustand bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen auf sehr schwachen Füßen steht. Infolgedessen dürfen derartige Messungen nicht zur Grundlage für weitgehende Schlüsse in der Chemie der Kohlehydrate¹¹⁾ herangezogen werden.

III. Der verfeinerte Apparat für osmometrische Messungen wurde auch zur Ermittlung der Molekulargröße der Di- und Tetraamylose ver-

⁸⁾ Für die Einzelheiten vergl. H. Pringsheim u. Lamm, Kolloid-Ztschr. **54**, 39 [1931]. ⁹⁾ Jüttner, Ztschr. physikal. Chem. **38**, 107 [1901].

¹⁰⁾ Sakurai, Journ. chem. Soc. London **61**, 998 [1892].

¹¹⁾ Hess u. Mitarbeiter, A. **498**, 77 [1932], **504**, 81 [1933]; B. **66**, 68 [1933].

wandt¹²⁾). Wir¹³⁾ haben vor kurzem darauf hingewiesen, daß die Diamylose sich in Tetraamylose zurückverwandelt, wenn sie nicht durch die Gegenwart einer Mindestmenge von z. B. Alkohol (von etwa 2 %, bezogen auf die Diamylose), mit dem sie eine Molekülverbindung bildet, stabilisiert wird. Bei dem Vergleich von Diamylose und Tetraamylose wurde von U1mann keine Rücksicht darauf genommen, daß bei der isothermen Destillation der Alkohol mitüberdestilliert, wodurch sich entsprechend unseren Angaben die Diamylose in Tetraamylose verwandeln muß. Zu einem Vergleich der Molekulargröße von Diamylose und Tetraamylose erscheint uns die angewandte Methode deshalb ungeeignet.

Ferner findet sich in dieser Arbeit die Angabe, daß durch eine p_{H} -Verschiebung nach 8—8.5 der osmotische Druck mit der Zeit einem Endwert zustrebt, der nahezu der Umwandlung der Tetraamylose in Diamylose entspricht. In der Diskussion der Versuchs-Ergebnisse findet sich darauf die folgende Bemerkung: „Die Versuche von H. Pringsheim, die für manche Präparate zu Molekulargewichten einer Diamylose geführt haben, werden durch die Annahme verständlich, daß hierbei in schwach alkalischem Medium gearbeitet wurde, . . .“. Hierzu ist 1. zu bemerken, daß nicht manche, sondern alle Präparate der Diamylose zu entsprechenden Molekulargewichten geführt haben. Ferner konnten wir die Umwandlung der Tetraamylose in Diamylose durch die p_{H} -Verschiebung in das alkalische Gebiet in kryoskopischen Versuchen nicht bestätigen. Wir ermittelten zuerst den Gefrierpunkt unseres Wassers, setzten dann $n_{500} \text{-NH}_3$ bis zum Erreichen von $p_{\text{H}} = 8.4$ hinzu und fanden danach keine Gefrierpunkts-Änderung. In diesem schwach alkalischen Wasser wurde die Molekulargewichts-Bestimmung der Tetraamylose und zum Vergleich die von Rohrzucker durchgeführt:

| | g Sbst. | g Wasser | Konzentrat. in % | Δ | Mol.-Gew. |
|--------------------|---------|----------|---------------------|----------|-----------|
| Tetraamylose . . . | 0.1695 | 15 | 1.13 | 0.032 | 656 |
| Rohrzucker . . . | 0.1587 | 15 | 1.06 | 0.054 | 364 |

Eine Umwandlung der Tetraamylose in Diamylose fand auch bei langem Stehen im alkalischen Medium nicht statt, da der Gefrierpunkt sich innerhalb von 2 Tagen nicht geändert hatte. Das Diamylose-Problem ist also durch die U1mannsche Annahme noch nicht geklärt.

274. Theodor Wagner-Jauregg und Helmut Ruska: Flavine als biologische Wasserstoff-Acceptoren.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie und Institut für Pathologie.]
(Eingegangen am 2. August 1933.)

Im Tier- und Pflanzenreich kommen weitverbreitet wasser-lösliche, gelbe, intensiv gelb-grün fluoreszierende Farbstoffe vor, die als Flavine¹⁾, und im Gegensatz zu den Lipochromen auch als Lyochrome²⁾ bezeichnet werden. Diese Farbstoffe liegen teils in freier, dialysabler Form vor, wie in der Kuhmilch, teils sind sie, wie in der Hefe und der Leber, an hochmole-

¹²⁾ U1mann, Biochem. Ztschr. **251**, 458 [1932].

¹³⁾ B. **64**, 2117 [1931], **65**, 1870 [1932].

¹⁾ R. Kuhn, P. György u. Th. Wagner-Jauregg, B. **66**, 317 [1933].

²⁾ Ph. Ellinger u. W. Koschara, B. **66**, 315 [1933].