

**177. Hans Pringsheim und Jesaja Leibowitz:  
Über die Konstitution der Polyamylosen. (Beiträge zur Chemie  
der Stärke, IX.<sup>1)</sup>)**

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

(Eingegangen am 4. April 1924.)

Über die Konstitution der Polyamylosen ist bisher mit Sicherheit bekannt, daß in ihrem Molekül eine Maltose-Bindung enthalten ist<sup>2)</sup>. Der Diamylose wurde nach Karrer und Smirnoff<sup>3)</sup> die Formel eines Maltose-anhydrids mit zwei Maltose-Bindungen zuerteilt; jedoch hatte schon der eine von uns darauf aufmerksam gemacht<sup>4)</sup>, daß diese Formulierung nicht sicher bewiesen ist. Die Karrersche Beweisführung, die auf der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Diamylose-acetat beruht, setzt stillschweigend voraus, daß nicht nur die Aceto-1.6-dibrom-glucose, sondern auch die Aceto-1.5-, -1.3- und -1.2-dibrom-glucosen existenzfähige, krystallisierbare und leicht zu isolierende Stoffe sind. Auf weitere Gründe gegen die Karrersche Formulierung gehen wir nicht ein, nachdem es uns gelungen ist, aus den  $\alpha$ -Polyamylosen in einer Ausbeute bis zu 68 % durch Sprengung der Maltose-Bindung ein neues Disaccharid zu isolieren, in dem die zweite Bindung der Glucose-Reste der Diamylose enthalten ist. Wir erreichten dieses Ziel, indem wir nach dem von A. und J. Pictet<sup>5)</sup> auf das Diglucosan angewandten Verfahren auch unsern Ringzucker einer partiellen Hydrolyse durch kalte konz. Salzsäure unterwarfen.

Das von uns isolierte Disaccharid, welches wir durch Analyse, Molekulargewichts-Bestimmung und sein Osazon charakterisierten, wurde weder durch das charakteristische Ferment der  $\alpha$ -glucosidischen Disaccharide, die Hefe-Maltase, noch durch das entsprechende  $\beta$ -glucosidische Ferment, das Emulsin, bemerkenswerterweise aber durch Amylasen (und zwar Malz-, Pankreas- und vielleicht auch Speichel-Amylase) gespalten, wodurch die in dieser Hinsicht durch das Verhalten der Polyamylosen unterbrochene Beziehung zur Stärke wiederhergestellt wird. Wir bringen das zum Ausdruck, indem wir unser neues Disaccharid »Amylobiose« nennen. Im übrigen ist auch die von Pictet<sup>5)</sup> isolierte 1-Glucosido-2-glucose ein Disaccharid, das weder von Emulsin gespalten, noch von Hefe vergoren wird.

Wir isolierten die Amylobiose bei den verschiedensten Versuchen immer mit der gleichen Drehungs- und Reduktionskraft, worin wir einen Beweis für die Einheitlichkeit trotz mangelnder Krystallisierbarkeit sehen. Daß kalte konz. Salzsäure die Maltose-Bindung aufsprengt, geht aus dem Verhalten der Maltose hervor; sie wurde in analoger Weise wie die Polyamylosen verarbeitet und dabei reichlich in Glucose aufgespalten. Unser neuer Zucker ist kein Reversionsprodukt der Glucose und enthält auch keine Beimengung eines solchen; denn bei der gleichen Behandlung der Glucose gewannen wir ein isomaltose-ähnliches Produkt von anderer Drehung und Reduktionskraft, welches von Emulsin angegriffen

<sup>1)</sup> VIII.: B. 56, 1520 [123].

<sup>2)</sup> Karrer und Nägeli, Helv. 4, 170 [1921]; Karrer, Nägeli, Hurwitz und Wälti, Helv. 4, 679 [1921].

<sup>3)</sup> Helv. 5, 187 [1922].

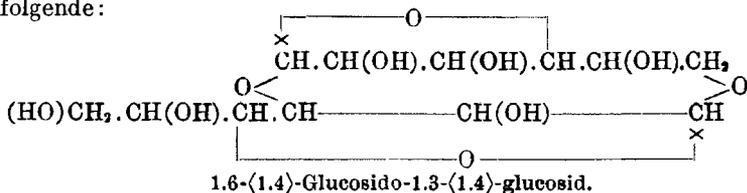
<sup>4)</sup> H. Pringsheim, »Die Polysaccharide«, 2. Aufl., Berlin 1923, S. 172.

<sup>5)</sup> Helv. 6, 617 [1923].

wurde Da unser Zucker durch Emulsin nicht gespalten wurde, kann ihm kein Reversionsprodukt beigemischt sein.

Besonders beweiskräftig für die Einheitlichkeit der Amylobiose ist die Tatsache, daß wir dieses Disaccharid mit denselben Konstanten auch aus einem andern Ausgangsmaterial, nämlich einem Vertreter der  $\beta$ -Reihe, der  $\beta$ -Hexaamylose, in guter Ausbeute erhalten haben.

Was die Konstitution der Amylobiose angeht, so kann man auf Grund der folgenden Betrachtung mit einiger Wahrscheinlichkeit zu einem Schlusse kommen. Von den Glucosido-6-glucosen ist die  $\alpha$ -Form an die Maltose und die  $\beta$ -Form an die Gentiobiose<sup>6)</sup> vergeben. Die  $\beta$ -Glucosido-5-glucose ist die Cellobiose; ihr  $\alpha$ -glucosidisches Isomeres müßte aller Erwartung nach von Maltase gespalten werden, was bei der Amylobiose nicht der Fall ist; am wahrscheinlichsten ist, daß hier die von Pictet und Castan<sup>7)</sup> synthetisch gewonnene  $\alpha$ -Glucosido-glucose unterzubringen ist. Glucosido-1-glucose und Glucosido-2-glucose kommen für osazon-bildende Disaccharide nicht in Betracht; die ersteren sind die isomeren Trehalosen, während die  $\alpha$ -Form der zweiten an die Pictetsche  $\alpha$ -1-Glucosido-2-glucose vergeben ist. Danach bliebe für die Amylobiose nur die Konstitution einer Glucosido-3-glucose übrig; bemerkenswert ist, daß sie sich in bezug auf ihre sehr geringe Reduktionskraft der Glucosido-2-glucose von Pictet anfügt und darin in einem Gegensatze zu den Glucosido-6- und -5-glucosen steht. Danach wäre die jetzt wahrscheinlichste Formel der Diamylose die folgende:



Diese Betrachtungen haben natürlich nur dann ein Anrecht auf Richtigkeit, wenn auch im Glucose-Teil unseres Disaccharids eine furoide Sauerstoff-Brücke vorhanden ist, da sonst die Möglichkeit zahlreicher neuer Isomeriefälle gegeben ist.

#### Beschreibung der Versuche.

A. Darstellung der Amylobiose: 3g  $\alpha$ -Tetraamylose wurden in ca. 3ccm konz. Salzsäure in der Kälte gelöst und die Lösung im Vakuum über Atzkali während 2—3 Tage zur Trockne eingedunstet. Es zeigte sich hierbei, daß die Polyamylosen außerordentlich widerstandsfähig gegen Salzsäure sind: Der Rückstand enthielt oft noch erhebliche Mengen an unverändertem Ausgangsmaterial. In solchen Fällen wurde die Behandlung so lange wiederholt, bis eine Probe des entstandenen Produktes in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Jod-Jodkalium-Lösung versetzt, nicht mehr die charakteristische Fällung der Polyamylosen ergab. Hierauf wurde in Wasser gelöst und mit überschüssigem Silbercarbonat geschüttelt, nach dem Filtrieren Schwefelwasserstoff eingeleitet, wieder filtriert, mit Tierkohle geklärt und im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wurde durch Verreiben mit absol. Alkohol in ein Pulver verwandelt, das

<sup>6)</sup> Haworth und Wylam, Chemistry and Industry 42, 1139 [1923].

<sup>7)</sup> Helv. 4, 319 [1921].

nun aus seiner konz. wäßrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol oder Methylalkohol als rein weißes Pulver gefällt wurde. Durch wiederholtes Umfällen konnte es völlig frei von Glucose gewonnen werden, was am Verschwinden der Glucosazon-Reaktion erkennbar war. Die Höchstausbete betrug 2.04 g aus 3 g = 68 %.

Durch die gleiche Behandlung von  $\beta$ -Hexaamylose gelangt man zu einem Produkt, das, wie weiter nachgewiesen wird, mit dem vorhergehenden identisch ist. Hier betrug die Ausbete 1.83 g aus 3 g = 61 %.

B. Analyse. 0.1500, 0.1173 g Subst.: 0.2330, 0.1831 g  $\text{CO}_2$ , 0.0901, 0.0698 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (342.22). Ber. C 42.09, H 6.49. Gef. C 42.38, 42.58, H 6.72, 6.66.

C. Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.0891, 0.2842 g Subst. (in 10 ccm Wasser): Schmelzpunkts-Erniedrigung 0.050°, 0.151°.

Mol.-Gew. Ber. 342.22. Gef. 330, 348.

D, Reduktionskraft. Produkt aus Tetraamylose: 25, 50 mg entsprechen: 10.7, 21.9 mg Cu = 38.8, 39.8 % der Maltose. — Produkt aus  $\beta$ -Hexaamylose: 50 mg entsprechen: 21.6 mg Cu = 39.2 % der Maltose.

E. Drehung. 0.1420 g Subst. in 10 ccm Wasser:  $\alpha$  (im 1-dm-Rohr) = +1.96°,  $[\alpha]_D^{20} = (1.96 \times 10)/0.1420 = +138.0^\circ$ . — 0.0806 g Subst. in 10 ccm Wasser:  $\alpha$  (im 1-dm-Rohr) = +1.12°,  $[\alpha]_D^{20} = (1.12 \times 10)/0.0806 = +138.9^\circ$ .

F. Osazon. Entsteht in schlechter Ausbete; aus Wasser umkrystallisierbar. Schmp. 189°.

4.22 mg Subst.: 0.484 mg N = 11.47 %; ber. 10.77 %.

Drehung. 0.050 g gelöst in 1.0 ccm Pyridin + 1.5 ccm Alkohol<sup>8)</sup>:  $\alpha = \text{ca.} -1.9^\circ$ .

Das Osazon ist linksdrehend; doch ist eine genaue Ablesung durch die dunkle Färbung der Lösung sehr erschwert.

G. Fermentative Spaltung. Zusammensetzung der Lösungen: 50 ccm Lösung (einschließlich Ferment und Puffer), enthaltend 0.15 g Substanz = 0.3 %, bei 37°; durch Phosphat-Puffer wurde bei der Amylasen-Einwirkung auf die für den

#### I. Amylobiose aus $\alpha$ -Tetraamylose.

Ferment	pH	Reduktion in mg Cu nach					Spaltung berechnet für Glucose
		0 Stdn.	8 Stdn.	24 Stdn.	48 Stdn.	72 Stdn.	
1. 3 ccm Malz-Auszug.	4.5	13.2	24,4	31.9	40.5	41.2	ca. 60 %
2. 5 » »	4.5	13.4	25.7	34.5	41.0	41.8	ca. 60 »
3. 10 mg Pankreatin .	7.0	13.8	—	20.3	21.0	—	ca. 25 »
4. 20 » »	7.0	13.3	19.6	21.5	21.5	—	ca. 25 »
5. 2 ccm Speichel . .	6.4	13.0	—	14.9	15.1	15.1	
6. 5 » »	6.4	13.4	—	15.3	15.3	—	
7. 5 » Hefe-Auszug .	6.1	12.9	—	13.6	13.5	—	
8. 10 mg Emulsin . .	5.0	13.3	—	14.5	14.9	14.9	

#### II. Amylobiose aus $\beta$ -Hexaamylose.

Ferment	pH	Reduktion in mg Cu nach				Spaltung
		0 Stdn.	24 Stdn.	48 Stdn.	72 Stdn.	
1. 3 ccm Malz-Auszug .	4.5	13.8	32.0	39.1	40.0	ca. 55 %
2. 5 » Hefe-Auszug .	6.1	13.1	13.1	13.1		
3. 10 mg Emulsin . .	5.0	13.4	14.1	14.3		

<sup>8)</sup> C. Neuberg, B. 32, 3384 [1899].

Stärke-Abbau optimale Wasserstoff-ionen-Konzentration eingestellt, für die Maltase auf das Optimum der Maltose-Spaltung. Titrationen mit je 10 ccm.

Während also in unsern Versuchen Malz sehr energisch und Pankreatin beträchtlich angreift, ist die spaltende Kraft des Speichels sehr gering; Hefe-Maltase und Emulsin hydrolysieren nicht. Die Produkte aus  $\alpha$ -Tetraamylose und aus  $\beta$ -Hexaamylose zeigen ein völlig übereinstimmendes Verhalten gegenüber Fermenten.

H. Gegenprobe mit Glucose: 3 g Glucose wurden genau in der oben-erwähnten Weise mit Salzsäure behandelt. Wir kamen zu einem alkohol-unlöslichen Produkt in einer Ausbeute von 1.4 g = 45%. Es ist aber von der Amylobiose völlig verschieden.

Reduktionskraft: 30 mg entsprechen 31.4 mg Cu = 95% von Maltose.

Drehung. 30 mg in 10 ccm Wasser:  $\alpha = +0.38^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +126.7^\circ$ .

Einwirkung von Emulsin. 50 ccm 0.4-proz. Lösung + 10 mg Emulsin bei 37°; pH = 5.0. Titrationen mit je 10 ccm:

0	24	48	72	Stdn.
41.8	49.3	52.4	53.1	mg Cu
—	ca. 20%	ca. 25%	ca. 28%	Spaltung

Der Körper gibt ein in warmem Wasser leicht lösliches Osazon. Er zeigt also eine gewisse, wenn auch nicht völlige Ähnlichkeit mit der Isomaltose von E. Fischer und Armstrong<sup>9)</sup>.

Der Rockefeller Foundation, die uns bei unseren Versuchen unterstützte, sprechen wir unseren Dank aus.

### 178. Hans Pringsheim und Kurt Wolfsohn: Über den verschiedenen Aufbau der beiden Stärke-Bestandteile. (Beiträge zur Chemie der Stärke, X. 1).)

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

(Eingegangen am 4. April 1924.)

Schon im Laufe der letzten beiden Jahre ist die Auffassung vertreten worden<sup>2)</sup>, daß im Elementarkörper der Inhaltssubstanz der Stärke ein Disaccharid und in dem der Hüllsubstanz ein Trisaccharid enthalten sind. Diese Schlußfolgerung wurde aus der Beziehung der  $\alpha$ -Polyamylosen zur Amylose und der  $\beta$ -Polyamylosen zum Amylopektin gezogen. Wir sind jetzt in der Lage, hierfür zwei voneinander unabhängige experimentelle Beweise zu erbringen, die deshalb unwiderlegbar erscheinen, weil die Wege, welche uns von den beiden Stärke-Bestandteilen zu den für die Molekulargewichts-Bestimmung verwandten Umwandlungsprodukten führten, in beiden Fällen die gleichen waren.

Als im Jahre 1913 durch Acetylierung löslicher Stärke ein Trisaccharid gewonnen werden konnte<sup>3)</sup>, ließ sich daraus der Schluß ziehen, daß dem Molekül der Stärke drei glucosidisch verkettete Traubenzucker-Reste zugrunde lägen. Diese Auffassung hat in neuerer Zeit eine wesentliche Stütze durch Pictet<sup>4)</sup> erfahren, der die Stärke durch län-

<sup>9)</sup> Proc. Roy. Soc. B, 76, 592 [1905].

<sup>1)</sup> IX.: B. 57, 884 [1924].

<sup>2)</sup> H. Pringsheim und Goldstein, B. 55, 1446 [1922]; H. Pringsheim, Die Polysaccharide, 2. Aufl. 1923, S. 210.

<sup>3)</sup> H. Pringsheim und Eißler, B. 46, 2959 [1913].

<sup>4)</sup> H. Pictet und Jahn, Helv. 5, 640 [1922].