

42.2 mg AgBr = 12.8 % Br. c) Neue Substanz. Aufschluß nach Carius. 106.2 mg Sbst.:
37.2 mg AgBr = 14.9 % Br.

IV. Jod- α -Hexaamylose.

Luft-trocken.

a) 108.4 mg: 43.8 mg AgJ = 21.8 % J }
b) 189.2 mg: 77.4 mg AgJ = 22.1 % J } im Mittel 22.0 % J.

Trocken.

a) 90.2 mg: 39.4 mg AgJ = 23.6 % J }
b) 159.4 mg: 69.0 mg AgJ = 23.3 % J } im Mittel 23.5 % J.

Gewichtsverlust.

b) 187.8 mg verloren 20 mg an Gewicht = 10.65 %.

Folglich der Jodgehalt der luft-trockenen Substanz nach Abzug des Krystallwassers.

Gef. = 24.3.

V. Asche-Bestimmung der Brom- α -Tetraamylose.

a) 262.2 mg Sbst.: 8.2 mg Asche = 1.4 % K.

b) 144.2 mg Sbst.: 4.4 mg „ = 1.3 % K.

Ber. K = 2.8 %. Gef. K = 1.35 %.

Wir danken der Rockefeller-Foundation für ihre Unterstützung.

314. Hans Pringsheim: Über die Konstitution der Stärke, des Glykogens und der Flechtenstärke.

(Beiträge zur Chemie der Stärke, XII. ¹⁾.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin; vorgetragen in der Sitzung am 14. Juli 1924 vom Verfasser.]

(Eingegangen am 15. August 1924.)

Nach der bisherigen Auffassung baut sich das Molekül der Stärke quantitativ aus Maltose-Resten auf. Diese Anschauung gewann eine Stütze, als es vor einem Jahre gelang, die nach Erreichung einer 80-proz. Verzuckerung der Stärke durch Amylasen eintretende Hemmung, welche man als Grenzabbau bezeichnet, durch das in der Hefe vorhandene Komplement der Amylasen zu überwinden²⁾ und die Stärke zu 100% der Theorie in Maltose überzuführen, die als solche isoliert werden konnte.

Vor kurzem konnten wir³⁾ zeigen, daß sich die Inhaltssubstanz der Stärke, die sog. Amylose, durch Erhitzen in Glycerin auf 200° in ein nicht reduzierendes Disaccharid von Ringstruktur, das Dihexosan, und die Hüllsubstanz, das Amylopektin, in ein Trisaccharid, das Trihexosan, überführen läßt; auch durch Acetylierung wurden die beiden Stärke-Bestandteile in die Acetate der entsprechenden Hexosane umgewandelt.

Einen weiteren Beweis für die konstitutionelle Verschiedenheit der beiden Stärke-Bestandteile lieferte uns jetzt der Abbau durch kalte konz. Salzsäure, wobei wir zwei reduzierende und Osazon bildende Zucker isolierten, von denen das Derivat der Amylose als ein Disaccharid der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ und das des Amylopektins als ein Trisaccharid von der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ erkannt werden konnte.

¹⁾ XI. Mitteilung: H. Pringsheim und Steingroever, B. 57, 1579 [1924].

²⁾ H. Pringsheim und Fuchs, B. 56, 1762 [1923]; H. Pringsheim und Schmalz, Bio. Z. 142, 108 [1923]; H. Pringsheim und Beiser, Bio. Z. 148, 336 [1924].

³⁾ H. Pringsheim und Wolfsohn, B. 57, 887 [1924].

Ferner tritt ein Unterschied zwischen der Inhalts- und Hüllsubstanz der Stärke bei ihrer Verzuckerung durch Amylasen zutage: Während die Amylose sich leicht quantitativ zu Maltose aufspaltet, wird die Verzuckerung des Amylopektins bei 65-proz. Maltose-Bildung gehemmt, oberhalb welcher Grenze der Einfluß des Komplementes wirksam ist. Der jenseits des Grenzabbaues verbleibende Rest wird als „Grenzextrin“ bezeichnet; es konnte gezeigt werden, daß dieses Grenzextrin ein Trisaccharid ist⁴⁾, welches mit dem Trihexosan identifiziert wurde.

Daß ein Teil des Amylopektin-Grundkörpers ungespalten beim Grenzabbau zurückbleibt, erklärt sich durch die ungenügende Versorgung der natürlichen Amylasen mit Komplement, besonders wenn man sie durch Dialyse reinigt: es konnte gezeigt werden⁴⁾, daß die Außenflüssigkeit eines Malzauszugdialysates gegenüber einem vollkommen ausdialysierten Malzauszug als Komplement wirkt. Arbeitet man mit nicht dialysiertem Malzauszug, so geht die Spaltung über den Grenzabbau hinaus, gelegentlich bis zur 100-proz. Maltose-Bildung; übrigens scheinen verschiedene Malzsorten sehr verschieden mit Komplement versorgt zu sein, wodurch erklärt wird, daß verschiedene Bearbeiter dieses Gebietes auch mit undialysierten Malzauszügen nur bis zum Grenzabbau gekommen sind.

Aus diesen Gründen schlußfolgern wir, daß das Grenzextrin nicht ein bestimmter Teil des Amylopektins, sondern ein zufälliger Rest seines Elementarkörpers ist, den wir hier als Trihexosan wiederfinden.

Wir konnten nun die Feststellung machen, daß die beiden Stärkebestandteile in voneinander unabhängigen Zuständen, wenn auch nicht mit demselben Elektrolytgehalt, in der Natur vorkommen, und zwar die Inhalts-substanz in Form der Flechtenstärke als sog. Isolichenin und Begleitstoff des Lichenins⁵⁾, der Flechtencellulose, im isländischen Moos, wahrscheinlich als Schwefelsäure-ester, die Hüllsubstanz sowohl im Tier- wie auch im Pflanzenreich als Leberstärke, die man allgemein als Glykogen bezeichnet.

Schon früher⁶⁾ war auf die Übereinstimmung der Jodfarbe, der spez. Drehung, der Molatgröße, wie des Verhaltens gegenüber dem *Bacillus macerans* zwischen dem elektrolytfreien Amylopektin und dem Glykogen hingewiesen und darauf aufmerksam gemacht worden, daß auch das Glykogen einen Grenzabbau erleidet, der durch das Komplement beeinflusst wird⁴⁾. Jetzt bringen wir den Beweis, daß auch das Glykogen durch den Glycerin-Abbau in Trihexosan und durch den Salzsäure-Abbau in das entsprechende Trisaccharid umgewandelt wird.

Die Vermutung, daß das Isolichenin eine Beziehung zur Stärke hätte, ergab sich aus seiner Blaufärbung mit Jod und seiner Vergärbarkeit durch den *Bacillus macerans*⁷⁾. Schon Hoenig⁸⁾ bezeichnete das Isolichenin als Flechtenstärke; es gelang ihm jedoch nicht, es frei von Lichenin zu erhalten. Wir gewannen das Isolichenin aus den wäßrigen Extrakten der *Cetraria islandica* durch fraktioniertes Ausfrieren des Lichenins und schließliches Ausfällen mit Alkohol in Gestalt eines weißen Pulvers von einem geringen Aschegehalt, von einem Anion von Schwefelsäure und einem Kationgemisch von Kalium und Calcium. Dieses Isolichenin, welches dieselbe spez. Drehung wie die Amylose zeigte, wurde durch frischen Malzauszug quantitativ zu

⁴⁾ H. Pringsheim und Beiser, *Bio. Z.* **148**, 336 [1924].

⁵⁾ H. Pringsheim und Kusenack, *H.* **187**, 265 [1924].

⁶⁾ H. Pringsheim und Goldstein, *B.* **55**, 1446 [1922].

⁷⁾ H. Pringsheim und Seifert, *H.* **128**, 284 [1923].

⁸⁾ Hoenig und Schubert, *M.* **8**, 452 [1887].

Maltose abgebaut. In Analogie zur Amylose⁹⁾ wurde es auch langsam durch Emulsin angegriffen. Wir geben jedoch zu bedenken, ob diese Ferment-spaltung nicht auf eine geringe Menge von diastatischem Ferment zurückgeführt werden könnte, die in den bitteren Mandeln wie in so vielen anderen Pflanzensamen vorhanden gewesen sein könnte. Eine Nachprüfung mit dem gereinigten β -glucosidischen Ferment aus Emulsin wird auf diese Frage eine Antwort geben. Dadurch, daß unser Isolichenin quantitativ in Maltose gespalten wurde, ist die Abwesenheit des Lichenins in ihm bewiesen, da dieses durch frischen Malzauszug durch die Lichenase und die in ihm noch wirksame Cellobiase zur Glucose abgebaut wird¹⁰⁾. Wir stellten nun fest, daß das Isolichenin durch den Glycerin-Abbau in Dihexosan und durch den Salzsäure-Abbau in das entsprechende Disaccharid übergeführt wird.

Inzwischen ist es uns auch gelungen, das vor kurzem¹¹⁾ durch den Salzsäure-Abbau aus den Polyamylosen, α -Tetra- und β -Hexaamylose, gewonnene Disaccharid, welches wir Amylobiose genannt haben, durch weitere Reinigung mit dem aus der Amylose gewonnenen identisch zu machen. Auch aus der Diamylose gewannen wir durch Einwirkung kalter konz. Salzsäure das gleiche Disaccharid. Dadurch wird der Zusammenhang der Polyamylosen mit der Stärke nicht nur durch die Spaltbarkeit der Amylobiose durch Amylasen, sondern auch auf rein chemischer Grundlage hergestellt. In Analogie mit dieser Namengebung haben wir das aus Amylopektin gewonnene Trisaccharid Amylotriose genannt¹²⁾.

Unsere Untersuchungen werden auf eine sichere Basis gestellt dadurch, daß es uns gelungen ist, drei der neuen Zucker krystallinisch zu erhalten, und zwar das Trihexosan sowohl aus Amylopektin und Glykogen wie auch aus Grendextrin in nadelförmigen Krystallen; am besten gelingt die Krystallisation aus dem von vornherein reinsten Ausgangsmaterial, dem Glykogen. Das hieraus gewonnene Trihexosan scheidet sich schon beim Eindampfen seiner wäßrigen Lösung in einer Haut krystallinischer Nadeln ab. Die Amylobiose und Amylotriose krystallisieren in Prismen. Auch beim Dihexosan beobachteten wir krystallinische Nadeln, die jedoch infolge des Aschengehaltes des Ausgangsmaterials noch nicht in einer zur Identifizierung genügenden Menge zu gewinnen waren.

Die bisherige Zwei-Enzym-Theorie der Amylasen¹³⁾ berücksichtigt einerseits die Verflüssigung, die durch die fermentative Elektrolytabspaltung veranlaßt wird, und andererseits die Verzuckerung; durch Vergiftung der Malzamylyase lassen sich diese beiden voneinander unterscheiden¹⁴⁾. Nach unseren Untersuchungen schaltet sich zwischen diese beiden Fermentwirkungen noch eine dritte ein, nämlich die Depolymerisation des Stärkemoleküls zu den nicht reduzierenden Hexosanen. Die Verzuckerung äußert sich in der Sprengung der Amylobiose-Bindung, so daß dieser Fermentkomplex als Amylobiase bezeichnet werden kann.

⁹⁾ Kuhn, H. 185, 12 [1924].

¹⁰⁾ H. Pringsheim und Leibowitz, H. 181, 262 [1923]; H. Pringsheim und Kusenack, H. 187, 265 [1924].

¹¹⁾ H. Pringsheim und Leibowitz, B. 57, 884 [1924].

¹²⁾ Die Benennung eines Trisaccharids als Triose ist hier nicht zu vermeiden und im übrigen auch bei der Manninotriose gebraucht worden.

¹³⁾ H. Pringsheim, Die Polysaccharide, 2. Aufl., S. 141 [1923].

¹⁴⁾ Olssen, H. 126, 29 [1923].

Unsere vier Zucker werden durch Malzamylyase quantitativ in Maltose umgewandelt. Bei der experimentellen Feststellung dieser Tatsache muß berücksichtigt werden, daß wider Erwarten Maltose in 1-proz. Lösung schon durch die Acidität, die für Malzamylyase optimal ist ($p_{H} = 4.5$), bei 37° deutlich in Glucose gespalten wird; nach spätestens 10 Tagen ist diese Spaltung quantitativ. Zahlreiche Versuche über den amylytischen Abbau dürften im Vergangenen von dieser Fehlerquelle nicht frei gewesen sein.

Die Umwandlung der Amylobiose in ein anderes Disaccharid, die Maltose, auf fermentativem Wege ist ebenso überraschend, wie die quantitative Spaltung zweier Trisaccharide, des Trihexosans vom Amylosetyp und der Amylotriose vom Maltosetyp, in dasselbe Disaccharid. Erklärlich können sie erst bei dem Eingehen auf die Konstitution dieser Zucker werden. Unsere vier Zucker werden weder durch die α -glucosidische Maltase noch durch das β -glucosidische Ferment im Emulsin angegriffen. Durch diese Feststellung ebenso wie durch das Verhalten der 1-Glucosido-2-glucose¹⁵⁾ ist die frühere Annahme beseitigt, daß alle Disaccharide vom Maltosetyp von einer dieser beiden Fermentgruppen gespalten werden müssen. Nichtsdestoweniger kann jedoch die Amylobiose-Bindung sterisch eine β -glucosidische sein, womit zum Ausdruck gebracht wird, daß die von Karrer¹⁶⁾ und neustens von v. Euler und Helleberg¹⁷⁾ in der Stärke nachgewiesene β -glucosidische Bindung auf die Amylobiose zurückzuführen sein dürfte.

Dagegen sträuben wir uns energisch gegen die neuerdings von Ling und Nanji¹⁸⁾ wieder aufgebrachte Meinung, daß in der Stärke Isomaltose-Bindungen vorhanden sind, wenn unter Isomaltose ein Disaccharid verstanden werden soll, welches durch Emulsin gespalten wird. Diese Eigenschaft kommt ohne Frage demjenigen Disaccharid zu, welches Emil Fischer ursprünglich „Isomaltose“ genannt hat. Dieser Name ist inzwischen verschiedenen Produkten mit sehr abweichenden Drehungen und wechselvollen Eigenschaften ihrer Osazone zuerkannt worden. Ling und Nanji formulieren ihre Isomaltose als β -Glucosido-5-glucose, eine Charakterisierung, die unzweifelhaft der Cellobiose zukommt, während die β -glucosidische Form der Maltose mit der Gentio-biose identifiziert wurde¹⁹⁾. Wir sind der Meinung, daß die sog. Isomaltose als Einzelindividuum nicht existiert²⁰⁾, da die Angaben der verschiedenen Forscher über sie stark voneinander abweichen. Daß sie im übrigen im Molekül der Stärke nicht vorhanden ist, geht aus einer einfachen Überlegung hervor: da nämlich die Isomaltose durch Hefe nicht vergärbbar ist, so müßte sie bei der Vergärung der Stärke durch die kombinierte Wirkung von Malz und Hefe als ein nach der Formulierung von Ling und Nanji beträchtlicher Teil des Stärke-Moleküls zurückbleiben. Ferner weisen wir auf folgenden Widerspruch in der Arbeit von Ling und Nanji hin: Die α , β -Hexaamylose, welche durch mit Alkohol gefällten Malzauszug aus dem Amylopektin durch Depolymerisation entstehen soll, wird durch Emulsin nicht gespalten, wohingegen die aus ihr durch Malzdiastase bei 70° hervorgehende Hexatriose, nach diesen Forschern eine α -Glucosido-isomaltose oder β -Glucosido-maltose, durch Emulsin an der Isomaltose-Bindung gespalten werden soll. Im Gange des amylytischen Abbaues soll also einmal ein durch Emulsin nicht spaltbares Hexasaccharid und daraus ein durch Emulsin spaltbares Trisaccharid mit Isomaltose-Bindungen entstehen, was so gut wie ausgeschlossen scheint.

Der wichtigste Einwand gegen unsere Auffassung von der Konstitution des Amylopektins und des Glykogens könnte nun sein, daß diese

¹⁵⁾ Pictet, Helv. 6, 617 [1923]. ¹⁶⁾ Helv. 3, 258 [1920].

¹⁷⁾ H. 139, 24 [1924]. ¹⁸⁾ Ling und Nanji, Soc. 123, 2666 [1923].

¹⁹⁾ Haworth und Wylam, Chemistry and Industry 42, 1139 [1923].

²⁰⁾ vergl. Brown und Morris, Soc. 67, 709 [1895]; Ost, Ch. Z. 19, 1501 [1895]; Croft Hill, B. 34, 1380 [1901].

beiden Polyosen sich quantitativ durch Amylasen mit Hilfe des Komplementes in Maltose verzuckern lassen. Schon ehe bekannt war, daß das Grenzextrin mit dem Trihexosan identisch und ein Trisaccharid ist, wurde von uns gezeigt, daß es durch Malzamyase zu 100% in Maltose umgewandelt werden kann. Wenn jetzt dieselbe Spaltbarkeit bei der Amylotriose erwiesen wurde, so fällt jeder Zweifel über die Sicherheit der Molekulargewichts-Bestimmungen des Trihexosans und seines Acetates durch Kryoskopie dadurch weg, daß das Osazon der Amylotriose einen auf ein Trisaccharid stimmenden Stickstoffgehalt aufweist. Verfolgen wir diesen Beweis bis zum Amylopektin und Glykogen zurück, so geht aus ihm hervor, daß in der Strukturformel dieser Polysaccharide drei glucosidisch verkettete Traubenzucker-Reste vorhanden sind.

Was nun den Mechanismus der Umwandlung dieser Trisaccharide in Maltose betrifft, so machen wir zur Erklärung den folgenden Vorschlag: Wir nehmen an, daß die Amylasen aus den Trisacchariden 1 Mol. Maltose herauspalten und dabei einen Glucoserest in einem, wahrscheinlich durch die Art seines Sauerstoff-Ringes bedingten, Zustande eines Radikals zurücklassen, das sich mit einem zweiten gleichen, aus einem anderen Trisaccharidmolekül stammenden zu Maltose vereinigt. Daß die Art der Sauerstoff-Ringe bei derartigen Autokondensationen eine Rolle spielt, geht aus verschiedenen Beobachtungen hervor: So gibt Irvine²¹⁾ an, daß Tetramethyl- γ -galaktose spontan durch Selbstkondensation in ein Disaccharid übergeht. Pictet²²⁾ beobachtete, daß Glucosan mit seiner Äthylen-Sauerstoffbrücke sich leicht mit Lävulosan zu einem disaccharidartigen Ringzucker, dem Isosaccharosan, kondensiert, während Bergmann²³⁾ auf die Rolle besonderer Sauerstoff-Brücken für die Polymerisationsfähigkeit der Oxyketone hinwies.

Es ist nicht von der Hand zu weisen, daß die quantitative Umwandlung eines Trisaccharids in Maltose sich in analoger Weise auf rein chemischem Wege vollziehen kann, und daß der 100-proz. Maltosebefund im Stärkemolekül durch die Einwirkung von Acetylbromid über die Acetobrom- und Heptaacetyl-maltose nach den Untersuchungen von Karrer²⁴⁾ so zu erklären ist.

Bei dieser Auffassung befinden wir uns in Übereinstimmung mit Heß²⁵⁾, der annimmt, daß die Cellobiose durch Selbstkondensation sowohl beim acetylytischen wie bei fermentativem Abbau aus dem Glucose-anhydrid hervorgeht, das die Strukturformel des Cellulosemoleküls bildet.

Die synthetische Bildung der Maltose bei der von uns geschilderten Ferment-Hydrolyse der beiden Trisaccharide hat nichts zu tun mit der schon längst bekannten reversiblen Katalyse durch Fermente, welche an ein Gleichgewicht gebunden ist. Unser Vorgang ist unabhängig von der Konzentration und geht schon in verd. Lösungen quantitativ vor sich. Die quantitative Umwandlung des Trihexosans und der Amylotriose findet innerhalb von 48 Stdn. statt, ein neuer Beweis, daß die Synthese des Disaccharids aus den beiden Glucosido-Radikalen ein rein chemischer Vorgang unter Umlegung von Sauerstoff-Brücken ist. Wir konnten uns eben davon überzeugen²⁶⁾, daß die Bildung nennenswerter Mengen eines Reversionsproduktes

²¹⁾ Soc. **123**, 898 [1923]. ²²⁾ Pictet und Stricker, *Helv.* **7**, 708 [1924].

²³⁾ Bergmann und Ludewig, *A.* **436**, 173 [1924].

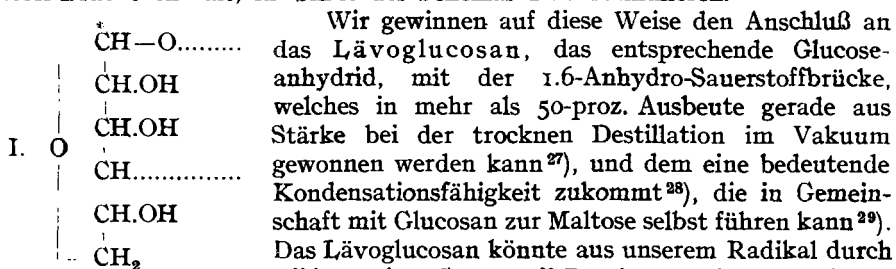
²⁴⁾ Karrer, Nägeli, Hurwitz und Wälti, *Helv.* **4**, 678 [1921].

²⁵⁾ Heß, Weltzien und Meßmer, *A.* **435**, 1 [1923].

²⁶⁾ H. Pringsheim und Leibowitz, *B.* **57**, 1576 [1924].

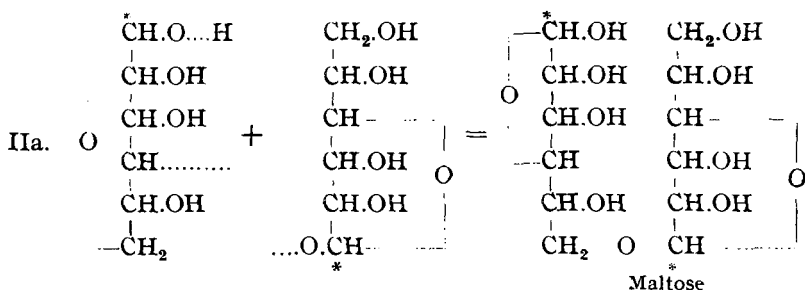
erst nach Wochen und auch dann nur bei Konzentrationen oberhalb von 25% Glucose möglich ist.

Was die Konstitution der vier von uns beim Stärke-Abbau erhaltenen Zucker betrifft, so scheint es am annehmbarsten, das Radikal, dem wir die Fähigkeit zuschreiben, sich zu Maltose zu kondensieren, und von dem wir voraussetzen, daß es keine furoide, sondern eine anders geartete labile Sauerstoff-Brücke enthält, im Sinne des Schemas I zu formulieren.



4-Stellung hervorgehen. Wenn die Neigung zur Bildung von Lävoglucosan auch beim Erhitzen der β -Glucose vorhanden ist³⁰⁾, so entsteht dieses Glucoseanhydrid aus der entsprechend konfigurierten Glucose doch in geringerer Ausbeute als aus der Stärke, in der es gewissermaßen schon vorgebildet ist.

Die Bildung der Maltose läßt sich aus einem solchen Radikal und einem Glucosido-Rest sehr leicht durch die Formulierung II erklären. Wir schreiben gerade dem freien Radikal mit der instabilen Sauerstoff-Brücke die Fähigkeit zur Kondensation seines durch die Sauerstoff-Brücke gelockerten 6-ständigen C-Atoms mit dem glucosidischen C-Atom zu. Die Möglichkeit zu dieser Vereinigung wird dadurch geboten, daß die Stellung der primären Alkoholgruppe frei wird dadurch, daß der Sauerstoff-Ring, wie ja von γ -Glucosen bekannt, das Bestreben hat, den normalen furoiden Ring nach der in unserem Radikale freien 4-Stellung einzunehmen; daraus geht im Endresultat die stabile Maltose hervor, deren Erscheinen im Stärke-Abbau bis heute für die sicherste Grundlage der Stärke-Konstitution gehalten wurde.



Die Bildung der Maltose kann auf analoge Weise auch aus der Vereinigung zweier solcher gleichartiger Radikale erklärt werden unter Ver-

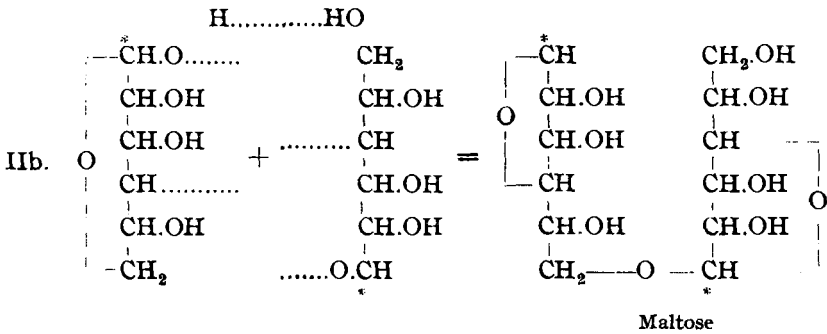
²⁷⁾ A. Pictet und Sarasin, *Helv.* **1**, 87 [1918].

²⁸⁾ Pictet, *Helv.* **1**, 226 [1918].

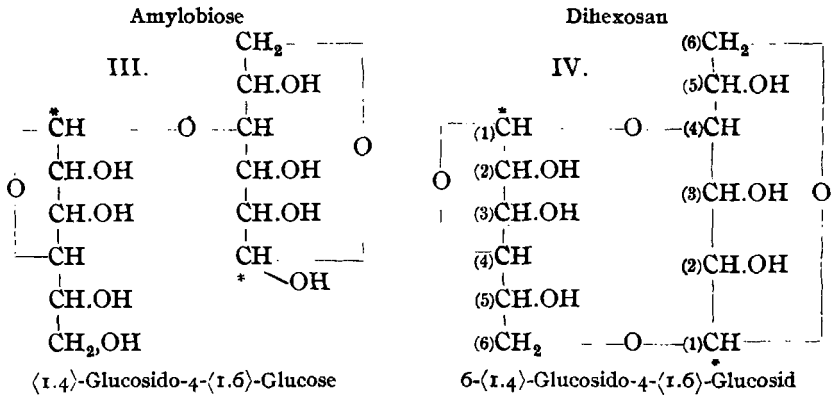
²⁹⁾ A. und I. Pictet, *Helv.* **4**, 788, und zwar 795 [1921].

³⁰⁾ Karrer, *Helv.* **3**, 258 [1920].

schiebung der Sauerstoff-Ringe in die stabile Form und gleichzeitiger Anlagerung eines Moleküls Wasser nach folgendem Schema:



In unserer Formulierung der Amylobiose als Glucosido-3-glucose hatten wir vor einem halben Jahr¹¹⁾ den Vorbehalt gemacht, daß in diesem Disaccharid auch der Glucose-Teil eine Butylen-Sauerstoffbrücke enthalte. Nach dieser Formel läßt sich die Bildung der Maltose aus der Amylobiose nicht mehr erklären. Wir nehmen jetzt an, daß die Amylobiose ein Radikal gleicher Art in Verbindung mit einem Glucosido-Rest in 4-Stellung enthält und formulieren sie als:

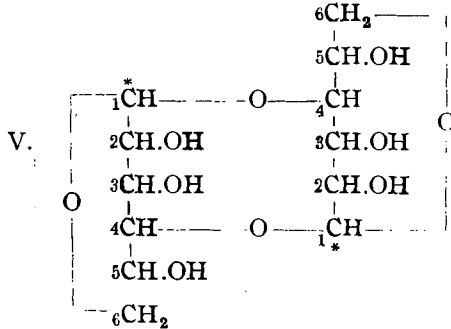


Daß nach Sprengung der Amylobiose-Bindung aus den beiden Resten Maltose entsteht, erhellt aus dem eben Gesagten.

Wir nehmen an, daß dem zugehörigen Ringzucker, dem Dihexosan, eine Maltose-Bindung zukommt, und erteilen ihm dementsprechend die Formel IV.

Bei der Sprengung der Maltose-Bindung durch die kalte, konz. Salzsäure geht der Ringzucker unter gewöhnlicher Wasseranlagerung in die Amylobiose über, bei der Spaltung der Amylobiose-Bindung durch das entsprechende Ferment bildete sich Maltose, wobei sich im Glucose-Teil die stabile Sauerstoff-Brücke von 1 nach 4 in derselben Weise herstellt, wie wir das bei der Maltose-Bildung aus zwei Radikalen soeben geschildert haben.

Es bleibt die Möglichkeit, daß das Dihexosan symmetrisch konstituiert ist und aus zwei kreuzweise in 4-Stellung kondensierten Radikalen besteht nach folgender Formulierung:



4-(1.6)-Glucosido-4-(1.6)-Glucosid.

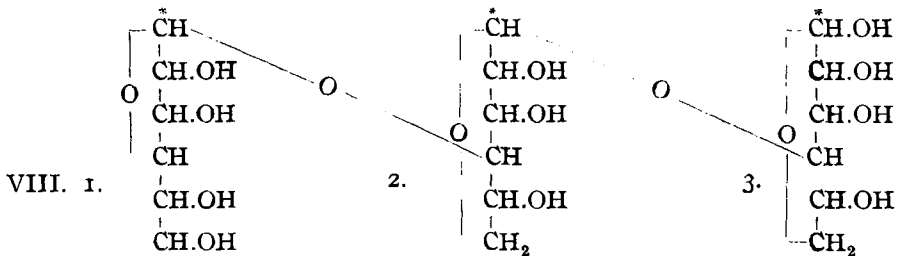
Dagegen spricht, daß die Salzsäure bei der Bildung der Amylobiose aus Dihexosan nur eine der beiden glucosidischen Sauerstoff-Brücken sprengt; schließlich kann demgegenüber aber immer eingewandt werden, daß die daraufhin erfolgende Verschiebung der Sauerstoff-Brücke im Glucosido-Teil das Molekül der Salzsäure gegenüber in einen anderen Zustand versetzt. Wir wollen also zu diesen beiden Konstitutionsmöglichkeiten des Dihexosans noch nicht Stellung nehmen und es dem Leser überlassen, sich nicht durch die vollkommene Ausmerzung der Maltose-Bindung aus der Stärke zu beunruhigen.

Vielleicht läßt sich auf diese Weise der Unterschied zwischen dem Dihexosan und der Diamylose erklären, die beide durch Salzsäure in Amylobiose übergeführt werden. Andererseits kann auch die Annahme verschiedener Sauerstoff-Brücken bei gleicher glucosidischer Verknüpfung als Erklärung angeboten werden. Die Hexosane stehen der Stärke näher infolge ihrer Spaltbarkeit durch Amylasen, die Polyamylosen durch ihre Fähigkeit zur Polymerisation und die der Aufnahme von Jod und Brom neben den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren²¹⁾.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den entsprechenden Trisacchariden, dem Trihexosan und der Amylotriose; auch das Trihexosan kann mit einer Maltose-Bindung oder aus drei gleichwertigen Radikalen konstituiert aufgefaßt werden entsprechend den Formulierungen VI und VII.

Durch Sprengung der Maltose-Bindung in Formel VI bzw. einer der drei gleichartigen Bindungen in Formel VII durch die kalte konz. Salzsäure bildet sich im ersteren Falle durch bloße Wasseranlagerung, im zweiten Falle unter der geschilderten Umlagerung der Sauerstoff-Brücke im Glucose-Teil die Amylotriose der Formel VIII.

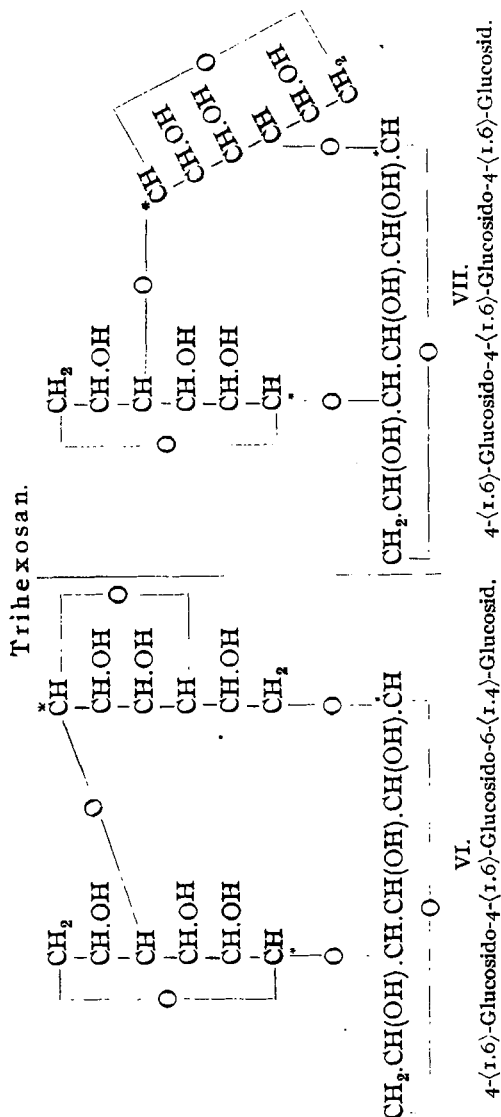
Amylotriose.



(1.4)-Glucosido-4-(1.6)-Glucosido-4-(1.6)-Glucose.

²¹⁾ H. Pringsheim und Steingroever, B. 57, 1579 [1924].

Die quantitative Bildung der Maltose aus dem Trihexosan durch die Amylasen erklärt sich bei der Formel VI leicht durch die Erhaltung der Maltose-Bindung und Sprengung der Amylobiose-Bindungen und die darauffolgende von uns vorher formulierte Selbstkondensation des freigewordenen Radikals; bei der symmetrischen Formulierung VII entstehen entsprechend drei solcher Radikale, von denen zwei sich miteinander und das dritte durch Selbstkondensation zu Maltose vereinigt.

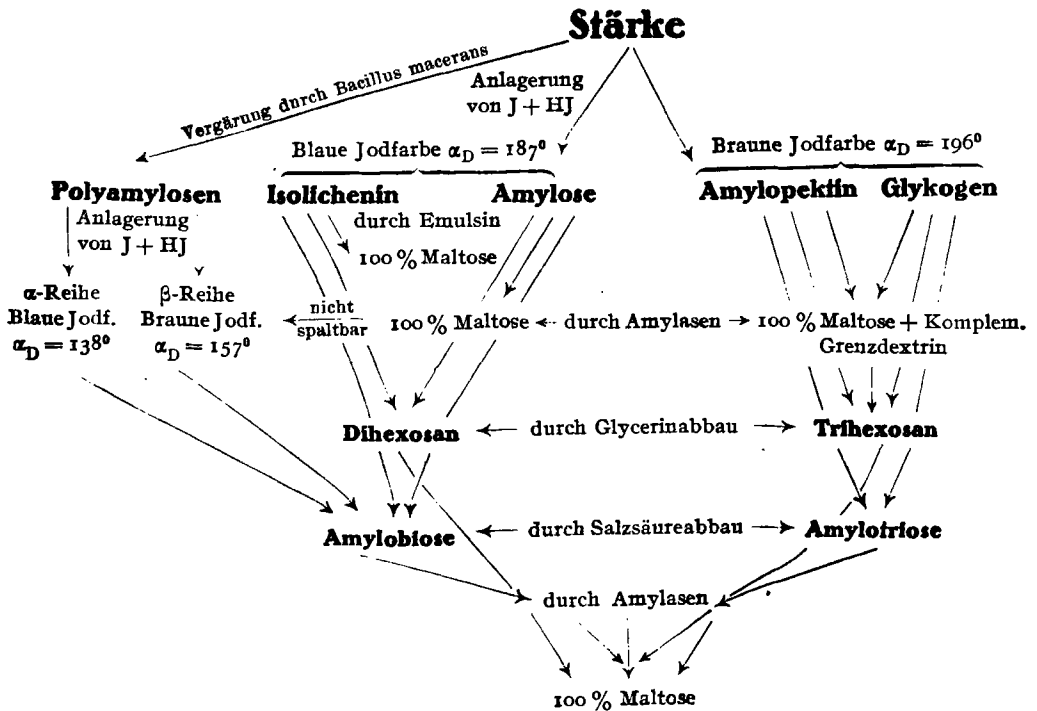


Die quantitative Bildung der Maltose aus der Amylotriose ist nur unter der Annahme zweier Amylobiose-Bindungen nach der Formulierung VIII erklärbar, wenn nämlich der Glucosido-Rest 1 mit dem Glucose-Rest 3 unter genau den gleichen Bedingungen wie bei der Bildung der Maltose aus der Amylobiose zusammentreten und dabei das mittelständige Radikal 2 frei wird, das wiederum durch Selbstkondensation in Maltose übergeht. Nimmt man jedoch in der Amylotriose noch eine Maltose-Bindung an, so kann aus dem dann abfallenden Glucosido-Rest mit seiner freien Valenz in 1-Stellung unmöglich Maltose entstehen. Daraus folgt, daß im Trihexosan selbst nur eine Maltose-Bindung enthalten sein kann, und das chemische Empfinden drängt einen zu der Annahme, daß selbst das nicht der Fall ist, und daß beide Hexosane symmetrisch aus gleichartigen Radikalen aufgebaut sind.

Machen wir diese Voraussetzung, so gelangen wir zu einer neuen Anschauung vom Aufbau und Abbau der Stärke und des Glykogens, des ersteren im pflanzlichen, des zweiten im tierischen Organismus. Noch nie ist Maltose oder auch nur Glucose als Zwischenprodukt der Kohlensäure-Assimilation nachgewiesen worden, während diese beiden Zucker beim Transport des Energiematerials in der Pflanze auftreten. Der Gedanke liegt deshalb nahe, daß sich der bei der Reduktion der Kohlensäure

im Chloroplasten nach den Untersuchungen von Willstätter²²⁾ sicher bildende Formaldehyd gleich mit Wasser zu unserem Radikal kondensiert, daß aus zweien dieser die Inhaltssubstanz und aus dreien die Hüllsubstanz sich zusammenschließt. Der Abbau des Glykogens könnte infolge der Erhaltung der γ -Struktur zu Zuckern führen, die leichter oxydierbar sind als die furoide Glucose; es scheint nicht unmöglich, daß zu diesem Zwecke unser Radikal erhalten bleibt und durch irgendeine Bindung, z. B. an Eiweißstoffe gefestigt, wegtransportiert wird. Dem widerspricht in keiner Weise, daß man bei der Bestimmung des Blutzuckers immer nur der normalen Glucose begegnet.

Nachstehendes Schema wird den Überblick der von uns aufgedeckten Zusammenhänge erleichtern.



Beschreibung der Versuche.

Glycerin-Abbau des Glykogens.

(Bearbeitet von A. Beiser.)

2 g reines Glykogen wurden in 25 ccm Glycerin suspendiert und im Ölbad unter Umrühren allmählich bis auf 190° erhitzt und 15–20 Min. bei dieser Temperatur gehalten. Ein Zusatz von Phosphorsäure wie bei den Stärke-Bestandteilen ist zu vermeiden, da sonst kein alkoholunlösliches Depolymerisat gewonnen werden kann. Aus der Lösung wird das Trihexosan

²²⁾ Willstätter und Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin 1918.

mit Alkohol ausgefällt, wobei zuerst eine am Glase haftende weiche Masse erhalten wird, die durch Verreiben mit Alkohol pulverförmig wird. Zur Entfernung der letzten Spuren von Glycerin wird der gut abgesaugte Niederschlag in wenig Wasser gelöst, auf dem Wasserbade mit Tierkohle entfärbt und wieder mit Alkohol gefällt. Diese Operation wird noch einige Male wiederholt. Ausbeute 70–80%. Die wäßrige Lösung der Substanz scheidet beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine Haut von krystallinischen Nadeln ab, welche auf einem gehärteten Filter gesammelt und im Vakuum-Exsiccator getrocknet werden.

0.1177 g Subst.: 0.1911 g CO₂, 0.0673 H₂O.

C₁₈H₃₀O₁₅ (486.24). Ber. C 44.42, H 6.22. Gef. C 44.29, H 6.39.

Molekulargewichts-Bestimmung in Wasser. M = K.p/P.Δ.

K = 1850, P = 10, p = 0.1076, Δ = 0.045°, M = 442.

K = 1850, P = 10, p = 0.1894, Δ = 0.073°, M = 480.

C₁₈H₃₀O₁₅. Ber. M = 486.24.

Bestimmung der optischen Drehung, ausgeführt in Wasser bei t = 20°.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{v \cdot \alpha}{p \cdot l}$$

v = 5, l = 1, α = +1.83°, p = 0.0549, [α]_D²⁰ = +166.7°.

Optische Drehung des Trihexosans aus Amylopektin [α]_D²⁰ = +166.0°.

Acetylierung des Trihexosans.

0.5 g Trihexosan wurden mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen und nach Zugabe von 0.02 g Chlorzink aufgeköcht. Nach 10 Min. langem Stehen wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen. Das gelblich ausfallende Acetat wurde nach dem Trocknen über Schwefelsäure in heißem absol. Alkohol gelöst. Beim Abkühlen scheidet es sich als weißes Pulver aus.

0.1214 g Subst.: 0.2216 g CO₂, 0.0632 H₂O.

C₂₆H₄₈O₂₄ (864.38). Ber. C 50.0, H 5.6. Gef. C 49.78, H 5.82.

Molekulargewichts-Bestimmung in Phenol.

K = 7200, p = 0.1253, P = 10, Δ = 0.113°, M = 798.

Bestimmung der optischen Drehung, ausgeführt in Acetylentetrachlorid bei t = 20°.

v = 5, l = 1, α = +1.71°, p = 0.0585, [α]_D²⁰ = +145.3°.

Optische Drehung des Trihexosanacetats aus Amylopektin [α]_D²⁰ = +143.9°.

Abbau der Stärke-Bestandteile mit konz. Salzsäure zu Amylobiose und Amylotriose.

(Bearbeitet von K. Wolfsohn.)

2 g getrockneter, fein gepulverter Substanz wurden mit 2 ccm kalter rauchender Salzsäure bis zur Lösung verrieben und im Vakuum-Exsiccator unter ständiger Wegführung der Salzsäuredämpfe getrocknet. Der gelblich gefärbte Rückstand wurde in 20 ccm Wasser aufgelöst, die adhärerende Salzsäure mit Silbercarbonat entfernt und vom ausgeschiedenen Silberchlorid abfiltriert. Zur Entfernung des Silbers behandelten wir mit Schwefelwasserstoff, trennten vom Niederschlage und entfernten noch kolloidal gelöstes Silbersulfid durch Erwärmen der Lösung mit Tierkohle und Filtration durch Kieselgur. Die im Vakuum zur Sirupkonsistenz eingedampfte Lösung wurde mit absol. Alkohol verrieben, wodurch der entstandene Zucker als weißes Pulver gewonnen wurde. Zur weiteren Reinigung wurde mehrfach

in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol wieder gefällt. Das schließlich vollkommen reine Produkt scheidet sich aus der sirupösen Lösung in prismenartigen Krystallen aus.

Amylobiose aus Amylose.

0.1489 g Sbst.: 0.2288 g CO₂, 0.0882 g H₂O.

C₁₂H₂₂O₁₁ (342.18). Ber. C 42.08, H 6.48. Gef. C 41.91, H 6.63.

Molekulargewichts-Bestimmung in Wasser.

K = 1850, p = 0.1020, P = 10.0, Δ = 0.059⁰, M = 319.9.

K = 1850, p = 0.2810, P = 10.0, Δ = 0.155⁰, M = 335.4.

C₁₂H₂₂O₁₁. Ber. M = 342.18.

Bestimmung der optischen Drehung in Wasser bei t = 20⁰.

l = 1, v = 5, α = +1.10⁰, p = 0.0500, [α]_D²⁰ = +110.0⁰.

l = 1, v = 5, α = +3.38⁰, p = 0.1524, [α]_D²⁰ = +110.9⁰.

Bestimmung der Reduktionskraft gegenüber Fehlingscher Lösung nach Bertrand.

25 mg = 9 mg Cu = 32.5 % Reduktionskraft der Maltose.

Amylotriose aus Amylopektin.

0.1520 g Sbst.: 0.2374 g CO₂, 0.0892 g H₂O.

C₁₈H₃₂O₁₆ (504.26). Ber. C 42.83, H 6.40. Gef. C 42.60, H 6.50.

Molekulargewichts-Bestimmung in Wasser.

K = 1850, p = 0.1110, P = 10.0, Δ = 0.040⁰, M = 509.

K = 1850, p = 0.2410, P = 10.0, Δ = 0.086⁰, M = 518.

C₁₈H₃₂O₁₆. Ber. M = 504.26.

Bestimmung der optischen Drehung in Wasser bei t = 20⁰.

l = 1, v = 5, α = +1.72⁰, p = 0.0696, [α]_D²⁰ = +123.5⁰.

l = 1, v = 5, α = +1.24⁰, p = 0.0498, [α]_D²⁰ = +124.5⁰.

Bestimmung der Reduktionskraft. 0.0420 g Sbst. = 10.8 mg Cu.

Reduktionskraft = 22 % der Maltose.

Amylotriose aus Glykogen.

2 g Glykogen wurden in derselben Weise wie die beiden Stärke-Bestandteile mit konz. Salzsäure abgebaut. Es resultierte das dem aus dem Amylopektin gewonnenen Trisaccharid analoge Produkt.

0.1434 g Sbst.: 0.2246 g CO₂, 0.0830 g H₂O.

C₁₈H₃₂O₁₆ (504.26). Ber. C 42.83, H 6.40. Gef. C 42.72, H 6.47.

Bestimmung der optischen Drehung in Wasser bei t = 20⁰.

l = 0.5, v = 5.0, p = 0.0450, α = +0.56⁰, [α]_D²⁰ = +124.4⁰.

Bestimmung der Reduktionskraft. 0.0360 g Sbst. = 10.9 mg Cu. Reduktionskraft = 26 % der Maltose.

Darstellung des Osazons der Amylotriose.

Das Osazon entsteht in schlechter Ausbeute. Gelbe Nadeln vom Zers.-Pkt. 142–145⁰. Es ist bei der Darstellung besonders darauf zu achten, daß keine freie Essigsäure in der Lösung ist, da sonst eine Hydrolyse des entstandenen Trisaccharid-osazons vor sich geht, wie man aus dem Auftreten von Glucosazon bemerken kann. Filtriert man in solchen Fällen selbst das entstandene Glucosazon ab, so scheidet sich auch beim Umkrystallisieren ein Produkt ab, dessen Analyse auf ein Disaccharid-osazon, verunreinigt mit etwas Monosaccharid-osazon, stimmt. In neutraler Lösung tritt diese Hydrolyse nicht ein.

Mikro-N-Bestimmung (Kjeldahl).

0.0200 g Subst.: = 5.90 ccm $n/50\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{O}_{14}\text{N}_4$ (682.38). Ber. N 8.21. Gef. N 8.26.

Eine Mikro-Dumas-Bestimmung gab 7.6% N bei einem andern Präparat.

Acetylierung der Amylobiose und Amylotriose.

2.0 g Substanz wurden in fein gepulvertem Zustand mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid und einem Körnchen Chlorzink $1/2$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, das Reaktionsgemisch einmal über freier Flamme zum Sieden erhitzt und dann 3 Stdn. lang stehen gelassen. Die entstandene, etwas dunkelgefärbte Lösung wurde auf Eis gegossen, das ausgeschiedene Öl mehrfach mit Wasser verrieben, bis es fest wurde, und die gut abgesaugte, scharf getrocknete Substanz durch mehrfaches Umlösen aus heißem absol. Alkohol gereinigt. Es resultierten weiße amorphe Körper, die in Wasser, Äther und Petroläther unlöslich, in Alkohol, Chloroform, Benzol und Toluol leicht löslich waren.

Bestimmung der Acetylgruppen in der Oktaacetyl-amylobiose.

0.1242 g Substanz wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit 20 ccm $n/10\text{-NaOH}$ versetzt; nach 4 Stdn. wurde mit $n/10\text{-HCl}$ der Überschuß der Natronlauge zurücktitriert unter Verwendung von Phenol-phthalein als Indicator.

Angewandte Substanz: 0.1242 g, vorgelegt: 19.80 ccm $n/10\text{-NaOH}$
verbraucht: 5.20 „ $n/10\text{-HCl}$

Zur Verseifung verbraucht: 14.60 ccm $n/10\text{-NaOH}$

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{11}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_8$ (678.3). Ber. Acetyl 50.74. Gef. Acetyl 50.75.

Bestimmung der Acetylgruppen in der Undecaacetyl-amylotriose.

Angewandte Substanz: 0.1216 g, vorgelegt: 19.80 ccm $n/10\text{-NaOH}$
verbraucht: 6.40 ccm $n/10\text{-HCl}$

Zur Verseifung verbraucht: 13.40 ccm $n/10\text{-NaOH}$

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_{16}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{11}$ (966.43). Ber. Acetyl 48.97. Gef. Acetyl 47.41.

Darstellung der Amylobiose aus Polyamylosen.

(Bearbeitet von J. Leibowitz.)

Die aus α -Tetraamylose gewonnene Amylobiose¹¹⁾ erwies sich bei näherer Untersuchung als nicht einheitlich. Durch mehrfaches Umfällen nach der schon beschriebenen Methode wurden die alkohollöslicheren Verunreinigungen entfernt, worauf die zum Sirup eingedampfte Lösung zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Auf gleichem Wege wurde die Amylobiose auch aus der Diamylose gewonnen. Ausbeute ca. 60%.

Bestimmung der optischen Drehung in Wasser bei $t = 20^\circ$.I. Amylobiose aus α -Tetraamylose.

$l = 1$, $v = 1.01$, $\alpha = +2.22^\circ$, $p = 0.020$, $[\alpha]_D^{20} = +112.1^\circ$,

$l = 1$, $v = 5.03$, $\alpha = +1.11^\circ$, $p = 0.050$, $[\alpha]_D^{20} = +111.7^\circ$.

II. Amylobiose aus Diamylose.

$l = 1$, $v = 1.01$, $\alpha = +2.24^\circ$, $p = 0.020$, $[\alpha]_D^{20} = +113.1^\circ$.

Bestimmung der Reduktionskraft.

I. 30 mg Subst. = 9.5 mg Cu = 28% Reduktionskraft der Maltose. II. 30 mg Subst. = 10.2 mg Cu = 30.6% Reduktionskraft der Maltose.

Darstellung und Eigenschaften des Isolichenins.

(Bearbeitet von W. Kusenack.)

1 kg isländisches Moos wurde mit der 10-fachen Menge siedenden Wassers ausgelaugt und heiß filtriert. Aus dem Filtrat flockt bei 24-stdg. Stehen im Eisschrank die Hauptmenge des Lichenins gallertartig aus und wird durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt. Durch 3-maliges Ausfrieren in einer Kältemischung gelang es, die letzten Reste des Lichenins, welches dabei in eine unlösliche Form übergeht, durch Filtration zu entfernen. Wir überzeugten uns durch einen Kontrollversuch an einer Lichenin-Lösung, daß das Lichenin auf diesem Wege quantitativ ausgefällt werden kann. Die im Vakuum bei 50° bis auf 50 ccm eingeengte Isolichenin-Lösung wurde 24 Stdn. durch Pergamentpapier dialysiert und hierauf mit Alkohol als eine gelblich-weiße Masse gefällt. Zur Reinigung wurde es in der Kälte in verd. Salzsäure³³⁾ gelöst und wiederum mit Alkohol gefällt. Man erhält es schließlich als rein weißes Pulver, welches mit absol. Alkohol gewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Ausbeute 8 g aus 1 kg isländischem Moos. Eigenschaften: Mit Jod-Jodkalium reine Blaufärbung. Mit Fehlingscher Lösung keine Reduktion.

0.1689 g Sbst.: 0.2766 g CO₂, 0.0984 g H₂O.

C₆H₁₀O₅ (162.08). Ber. C 44.42, H 6.21. Gef. C 44.67, H 6.51.

Bestimmung des Aschengehaltes: 0.5000 g Sbst.: = 0.0016 g Asche = 0.3 % Asche. Das SO₄-Ion konnte in der Asche durch Fällung mit Bariumchlorid nachgewiesen werden, während wir das Calcium als Oxalat und das Kalium mit Hilfe der Flammenfärbung identifizieren konnten.

Bestimmung der optischen Drehung in Wasser bei t = 20°.

l = 0.5, v = 1, α = +0.72°, p = 0.0076, [α]_D²⁰ = +189.4°.

Diastatische Spaltung des Isolichenins.

100 ccm 0.4-proz. Isolichenin-Lösung

50 „ Citrat-Puffer

50 „ Wasser und 1.2 g Diastase Kahlbaum

{ 37° (pH = 4.5)

Titration mit je 10 ccm.

Einwirkungsdauer in Stdn.	Cu in mg	%-Spaltung auf Maltose ber.
0	—	—
48	12.72	54
72	15.90	67
96	18.12	77
120	20.67	88
144	23.53	100

Optische Drehung des Hydrolysats.

l = 1, v = 1, p = 0.0211, α = +0.29, [α]_D²⁰ = +137.4°.

Spez. Drehung der Maltose + 138°.

Nitrierung der bei der Hydrolyse entstandenen Maltose.

Das Hydrolysat wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und mit Salpetersäure nach Will und Lenze³⁴⁾ verestert. Das gewonnene Oktanitrat wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und zeigte den Schmp. 165° (164° bei Will und Lenze).

³³⁾ Hoenig und Schubert, M. 8, 452 [1887].

³⁴⁾ Will und Lenze, B. 31, 68 [1898].

Spaltung des Isolichenins durch Emulsion.

40 ccm 0.5-proz. Isolichenin-Lösung }
 10 „ Phosphat-Puffer } 37° (pH = 5.3)
 500 mg Emulsion }

Titration mit je 5 ccm.

Einwirkungsdauer in Stdn	Cu in mg	%-Spaltung auf Maltose ber.
0	—	—
48	6.7	28
72	9.2	39
96	10.5	45
240	11.4	49

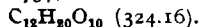
Glycerin-Abbau des Isolichenins zum Dihexosan.

0.5 g Isolichenin wurden in 8 g Glycerin suspendiert und mit 0.5 g Chinolin versetzt. Man erhitzt die Mischung allmählich auf 185–190° im Ölbad, bis die anfänglich blaue Jodfärbung in ein lebhaftes Rot übergegangen ist. Ohne Zusatz des säurebindenden Chinolins erfolgt so weitgehende Zerstörung der Substanz, daß sie durch Alkohol nicht mehr fällbar ist. Die Aufarbeitung geschah nach den bei den Stärke-Bestandteilen angegebenen Methoden³⁵⁾. Ausbeute ca. 50%.

Molekulargewichts-Bestimmung im Wasser.

$$K=1850, p=0.0791, P=6.0, \Delta=0.075^{\circ}, M=325.$$

$$K=1850, p=0.1737, P=6.0, \Delta=0.164^{\circ}, M=326.$$

Bestimmung der optischen Drehung in Wasser bei $t=20^{\circ}$.

$$l=1, v=10, p=0.1, \alpha=+1.54^{\circ}, [\alpha]_D^{20}=+154^{\circ}.$$

Spez. Dreh. des Dihexosans aus Amylose +154–155°.

Abbau des Isolichenins mit kalter Salzsäure zu Amylobiose.

Der Abbau wurde in derselben Weise vorgenommen, wie bei den Stärke-Bestandteilen beschrieben. Die Ausbeute ist sehr schlecht, was wohl auf die im Molekül des Isolichenins vorhandene Schwefelsäure zurückzuführen sein dürfte. Immerhin genügte die aus dem Abbau gewonnene Substanz zur Bestimmung der optischen Drehung, welche mit der der Amylobiose übereinstimmte.

Bestimmung der optischen Drehung im Wasser bei $t=20^{\circ}$.

$$l=0.5, v=10, \alpha=+0.53^{\circ}, p=0.097, [\alpha]_D^{20}=+109.2^{\circ}.$$

Fermentativer Teil.

(Gemeinsam bearbeitet.)

Zur diastatischen Spaltung unserer vier Zucker wurde ein nach den Vorschlägen von v. Euler und Svanberg³⁶⁾ gewonnener und durch Dialyse von reduzierenden Bestandteilen befreiter Malzauszug benutzt. Dieser wurde vorerst bei optimaler Wasserstoff-ionen-konzentration auf Maltase geprüft; nach 48 Stdn. konnte keine Zunahme der Reduktionskraft nachgewiesen werden. Jedoch war nach 10-tägigem Stehen im Brutraum bei 37° eine weitgehende Spaltung der Maltose in Glucose festzustellen. Diese Hydrolyse hat ihre Ursache aber nicht in der Anwesenheit von Maltase,

³⁵⁾ H. Pringsheim und Wolfsohn, B. 57, 887 [1924].

³⁶⁾ v. Euler und Svanberg, H. 112, 193 [1920/1921].

sondern wird bedingt durch die lange Einwirkung der wenn auch geringen Acidität der Reaktionsflüssigkeit bei 37°.

Hydrolytische Spaltung der Maltose durch die Wasserstoff-Ionen.

0.2016 g Maltose }
10 ccm Citrat-Puffer } 37° (p_H = 4.5)
20 „ Wasser }

Titration mit je 10 ccm.

Einwirkungsdauer in Tagen	mg Cu	%-Spaltung zu Glucose
0	68.9	—
2	69.7	Spuren
10	111.4	ca. 75

Bei den folgenden Ferment-Spaltungen, die nur 24 bzw. 48 Stdn. dauern, war eine nachweisbare Hydrolyse der entstandenen Maltose ausgeschlossen.

Diastatischer Abbau des Trihexosans.

I. 0.2028 g Trihexosan (aus Amylopektin) }
5 ccm Malzauszug } 37° (p_H = 4.5)
10 „ Citrat-Puffer }
15 „ Wasser }

Titration mit je 5 ccm.

Einwirkungsdauer in Stdn.	mg Cu	% Maltose
0	0	0
24	33.9	94
48	39.0	100

Spezifische Drehung des Hydrolysats.

l=0.5, v=5, α = +0.47°, p=0.0338, [α]_D²⁰ = +139°

Spez. Drehung der Maltose +138°

II. 0.1675 g Trihexosan (aus Glykogen) }
2 ccm Malzauszug } 37° (p_H = 4.5)
10 „ Citrat-Puffer }
13 „ Wasser }

Einwirkungsdauer in Stdn.	Tit. mit	mg Cu	% Maltose
24	10 ccm	66.0	84.9
48	5 „	36.8	93.7
72	4 „	32.4	100

Spezifische Drehung des Hydrolysats.

v=4, l=0.5 α = +0.48°, p=0.0292, [α]_D²⁰ = +135°

Durch die Osazon-Reaktion wurde bestätigt, daß in beiden Fällen keine $\frac{1}{2}$ Glucose vorhanden war.

Diastatischer Abbau des Dihexosans.

0.0560 g Dihexosan (aus Amylose) }
5 ccm Malzauszug } 37° (p_H = 4.5)
10 „ Citrat-Puffer }
5 „ Wasser }

Titration mit je 5 ccm.

Einwirkungsdauer in Stdn.	mg Cu	% Maltose
0	0	0
24	16.5	100

Drehung des Hydrolysats.

l=0.5, v=5, α = +0.19°, p=0.0140, [α]_D²⁰ = +135.6°

Durch Osazon-Reaktion war keine Glucose nachweisbar.

Diastatischer Abbau der Amylotriose.

- I. 0.2016 g Amylotriose (aus Amylopektin) }
 5 ccm Malzauszug } 37° (p_H = 4.5)
 10 „ Citrat-Puffer }
 25 „ Wasser }

Titration mit je 5 ccm.

Einwirkungsdauer in Stdn.	mg Cu	% Maltose
0	9.0	—
15	15.3	ca. 40
48	29.5	100

Drehung des Hydrolysats.

$$l=0.5, v=5, \alpha=+0.41^{\circ}, p=0.0295, [\alpha]_D^{20}=+137.8^{\circ}$$

- II. 0.1894 g Amylotriose (aus Glykogen) }
 5 ccm Malzauszug } 37° (p_H = 4.5)
 10 „ Citrat-Puffer }
 20 „ Wasser }

Titration mit je 5 ccm.

Einwirkungsdauer in Stdn.	mg Cu	% Maltose
0	8.5	—
24	19.8	ca. 60
48	31.4	100

Drehung des Hydrolysats.

$$l=0.5, v=5, \alpha=+0.37^{\circ}, p=0.0271, [\alpha]_D^{20}=+136.3^{\circ}$$

Die Identifizierung der Spaltungsprodukte der Amylobiose gestaltet sich etwas schwieriger, da bei der optimalen Acidität der Amylasen die Gefahr einer Hydrolyse der entstandenen Maltose zu Glucose vorliegt. Überläßt man die Lösung nach Erreichung einer 100-proz. Maltose-Bildung weiterhin der Einwirkung des Puffers (p_H = 4.5) bei 37°, so erfolgt langsame Glucose-Bildung. Wir machen noch darauf aufmerksam, daß die Diastase „Kahlbaum“, die zu einigen Abbaureaktionen verwendet wurde, in einigen Fällen maltasehaltig war, was bei Versuchen bei der optimalen Wasserstoff-ionen-Konzentration der Maltase zu größter Verwirrung führen kann; dagegen ist die Maltase bei p_H = 4.6 unwirksam.

Einwirkung von Diastase Kahlbaum auf Maltose.

- I. bei der optimalen p_H der Maltase.
 300 mg Maltose }
 100 mg Diastase Kahlbaum (Eigenreduktion: 50 mg = 31 mg Cu) } 37°
 10 ccm Phosphat-Puffer p_H = 6.3 }
 4 ccm Wasser }

Titration mit 5 ccm.

Einwirkungsdauer in Stdn.	mg Cu	mg Cu nach Abzug der Eigenreduktion
0	37.4	31.4
24	40.5	34.5
48	40.9	34.9
72	41.2	35.2

- II. bei der optimalen p_H der Malzamyase.

Lösung wie oben 37° p_H = 4.6

Einwirkungsdauer in Stdn.	mg Cu	mg Cu nach Abzug der Eigenreduktion
0	37.2	31.2
24	37.1	31.1
48	37.2	31.2

Diastatischer Abbau der Amylobiose.

I. 0.2000 g Amylobiose (aus Tetraamylose)	} 37° (p _H = 4.6)
10 ccm Citrat-Puffer	
40 ccm Wasser	
50 mg Diastase Kahlbaum (Eigenreduktion: 50 mg = 31 mg Cu)	

Titration mit je 5 ccm.

Einwirkungsdauer in Stdn.	mg Cu	nach Abzug der Eigenreduktion	% Maltose
0	10	6.9	—
24	21.2	18.1	ca. 80
48	25.6	22.5	100

II. Amylobiose aus Diamylose.

Lösung wie unter I.

Einwirkungsdauer in Stdn.	mg Cu	nach Abzug der Eigenreduktion	% Maltose
0	9.7	6.6	—
24	22.0	18.9	ca. 85
48	24.9	21.8	ca. 98

III. 0.2500 g Amylobiose aus Amylose	} 37° (p _H = 5.5)
10 ccm Malzauszug	
10 „ Phosphat-Puffer	
30 „ Wasser	

Titration mit je 5 ccm.

Einwirkungsdauer in Stdn.	mg Cu	% Maltose
0	9.0	—
24	21.6	ca. 70
48	27.5	100

Drehung des Hydrolysats.

$$l=1, v=5.0, \alpha=+0.68^{\circ}, p=0.2500, [\alpha]_D^{20}=+136^{\circ}.$$

Die Lösung des Hydrolysats wurde eingedampft und nach Will und Lenze²⁴) nitriert. Das aus Methylalkohol umkrystallisierte Maltose-Oktanitrat zeigte den von genannten Forschern angegebenen Schmp. 164—165°.

Wir führen noch einen Versuch an, bei welchem die Einwirkung der p_H = 4.5, welche bei dem letzten Versuch durch Wahl der p_H = 5.5 ausgeschaltet wurde, auf die gebildete Maltose sichtbar wird.

0.1500 g Amylobiose aus Amylose	} 37° (p _H = 4.5)
10 ccm Citrat-Puffer	
10 „ Malzauszug	
30 „ Wasser	

Titration mit je 5 ccm.

Einwirkungsdauer in Tagen	mg Cu	% Spaltung ber.	
		auf Maltose	auf Glucose
0	4.9	—	—
1	13.8	ca. 75	ca. 35
2	17.0	„ 100	„ 55
3	17.6	„ 105	„ 60
5	22.1	„ 125	„ 70

Der Rockefeller Foundation sprechen wir für ihre Unterstützung, die uns allein die Ausführung dieser umfangreichen Arbeit ermöglicht hat; unseren besonderen Dank aus.