

wickelt hat. Sie bringt die Benzilsäure-Umlagerung im Effekt in Parallele mit der Cannizzaroschen Reaktion; denn sie läuft auf die intramolekulare (homologe) Disproportionierung⁹⁾ zweier Carbonylgruppen hinaus, wie am besten das Beispiel des Glyoxals zeigt, wo nicht zu unterscheiden ist, ob intramolekulare Cannizzarosche Reaktion oder Benzilsäure-Umlagerung vorliegt.

Aus äußeren Gründen ist es mir versagt, die Untersuchungen auf dem vorliegenden Gebiet fortzusetzen.

385. Richard Kuhn: Über die Konstitution der Stärke und die verschiedenen Wirkungsweisen der Amylasen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.,

(Eingegangen am 11. Oktober 1924.)

Bei der Einwirkung von Malzauszügen auf Stärkekleister bei 50° fanden H. T. Brown und J. Heron¹⁾ auf reduktometrischem und auf polarimetrischem Wege übereinstimmende Spaltungsgrade, wenn sie der Berechnung die Annahme zugrunde legten, daß im Reaktionsgemisch neben Stärke und Maltose nur noch ein nicht reduzierendes Dextrin von $[\alpha]_D = +216^\circ$ zugegen sei. Diese Übereinstimmung der Zeit-Umsatzkurven wurde jedoch von H. T. Brown und G. H. Morris²⁾ vermißt, als sie die Hydrolyse rasch und in der Kälte vor sich gehen ließen. Die zeitliche Zunahme der Cu-Werte erfolgte zwar wie unter den früheren Versuchsbedingungen, aber das Drehungsvermögen der Lösungen fiel bedeutend rascher und unterschritt sogar den erst nach mehrstündigem Stehen erreichten Endwert beträchtlich³⁾.

Eingehende kinetische Messungen und Berechnungen, die sowohl unter Anwendung von löslicher Stärke als auch von Amylose und von Amylopektin ausgeführt wurden und für die Fig. 1 ein Beispiel bietet, haben ergeben, daß dieser Effekt, wie es schon von den englischen Autoren vermutet wurde, darauf beruht, daß durch die Malz-Amylase die Gesamtmenge der Maltose in β -Form ($[\alpha]_D = +112^\circ$) in Freiheit gesetzt wird.

Es ist nun bemerkenswert, daß unter mehreren untersuchten Malz-Amylasen verschiedener Herkunft eine (aus Grünmalz der Löwenbrauerei München) gefunden wurde, die in ihrer Einwirkung auf lösliche Stärke (nach Lintner) und Amylose in ausgesprochenem Maße nur durch β -Glucose und β -Maltose, nicht aber durch α -Glucose und α -Maltose (extrapoliert aus dem Vergleich von β - und α , β -Maltose) gehemmt wurde. Die eben beschriebenen Tatsachen verlocken zu dem Schluß, daß die Kohlenhydrate der Stärkekörner aus β -glucosidisch verknüpften Malzzucker-Resten aufgebaut sind, eine Vorstellung, die O. v. Friedrichs⁴⁾ schon vor 10 Jahren auf Grund anderer Überlegungen entwickelt hat.

Aber die sterische Anpassung der genannten Amylase an die β -Zucker trägt. Wiederholt man das Experiment von Brown und Morris mit

⁹⁾ vergl. A. Lachman, Am. Soc. 45, 2361 [1923].

¹⁾ Soc. 35, 596 [1879]; H. T. Brown und G. H. Morris, Soc. 47, 527 [1885].

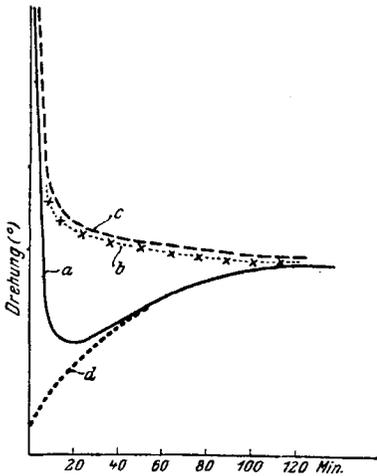
²⁾ Soc. 67, 309 [1895].

³⁾ siehe auch H. v. Euler und K. Helleberg, H. 139, 24 [1924].

⁴⁾ Arkiv f. Kemi 5, Nr. 2 [1913]; C. 1914, I 760.

maltase-freier Pankreas- oder Taka-Diastase, so ergibt sich ein völlig anderes Bild (Fig. 2). Der in Freiheit gesetzte Zucker mutarotiert nicht auf-, sondern abwärts. Aus den Mutarotations-Kurven läßt sich das spez. Drehungsvermögen der primär entstehenden labilen Modifikation der Maltose berechnen. Im Mittel aus 5 Versuchsreihen wurde hierfür der Wert $[\alpha]_D = +158 \pm 5^\circ$ erhalten, was auffallend mit dem von C. S. Hudson und E. Yanowsky⁵⁾ aus Löslichkeitsmessungen an β - und α , β -Maltose für die noch unbekannte α -Maltose berechneten Drehungsvermögen ($[\alpha]_D = +160^\circ$) übereinstimmt.

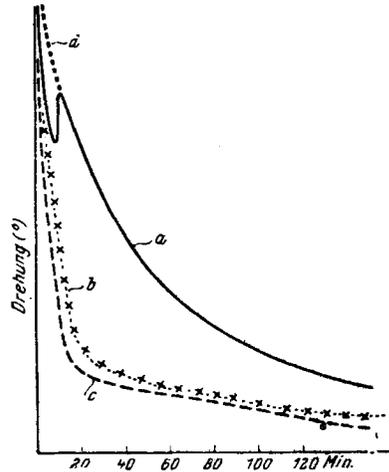
Fig. 1.



Malz-Amylase.

- direkte polarimetr. Beobacht.
- × × × × polarimetr. nach Sodazusatz
- - - Reduktionsvermögen (Jodverbrauch) auf Drehung umgerechnet
- · - · - Mutarotation der β -Maltose.

Fig. 2.



Pankreas-Amylase.

- direkte polarimetr. Beobacht.
- × × × × polarimetr. nach Sodazusatz
- - - Reduktionsvermögen auf Drehung umgerechnet
- · - · - Mutarotation der α -Maltose.

Die durch Taka- und Pankreas-Amylase aus den Kohlenhydraten der Stärke gebildete Maltose besitzt in statu nascendi α -Struktur. Wir können somit die stärke-verzuckernden Fermente, denen wir in der Natur begegnen, auf Grund ihrer Wirkungsweise in zwei Gruppen zusammenfassen. Die einen, wir wollen sie α -Amylasen nennen, lassen den Malzzucker in α -Form entstehen, die anderen, die β -Amylasen (Beispiel: Malz-Amylase) bewirken die Entbindung der Maltose in β -Form. Es mag für die Entwicklungsgeschichte der Organismen von Bedeutung sein, daß hier, genau so wie es vor kurzem für den Mechanismus der enzymatischen Rohrzucker-Hydrolyse gezeigt wurde⁶⁾, das Aspergillus-Ferment demjenigen der höheren Tiere gleicht, während die Saccharase gewisser Hefepilze und die Amylasen der höheren Pflanzen ihre Aufgaben auf durchaus verschiedenem Wege lösen.

⁵⁾ Am. Soc. **39**, 1013 [1917]. ⁶⁾ R. Kuhn, Naturwissenschaften **11**, 732 [1923].

Wenn nun, wie angenommen, Amylose und Amylopektin aus β -glucosidisch verknüpften Malzzucker-Resten aufgebaut sind, wie ist es möglich, daß sowohl durch Sprengung der α - wie der β -Bindungen, daß sowohl durch Malz-, als auch durch Pankreas-Amylase quantitativ Maltose erhalten werden kann? Warum liefert das α -spaltende Pankreas- und Aspergillus-Enzym nicht ein β -Disaccharid an Stelle der α -glucosidischen Maltose?

Die Lösung dieses und, wie an anderer Stelle gezeigt wird, vieler anderer Widersprüche in der Chemie der Stärke ergibt sich aus der näheren polarimetrischen Verfolgung der raschen Stärke-Verzuckerung durch die α -Amylasen. Wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, geht in diesem Falle neben der eigentlichen Hydrolyse, die zur Freilegung der Aldehydgruppen führt, und neben der Mutarotation des entstandenen Zuckers noch eine von starkem Anstieg des Drehungsvermögens begleitete Reaktion mit einer Schnelligkeit vor sich, die nur wenig hinter der Geschwindigkeit, mit der das Reduktionsvermögen zunimmt, zurückbleibt.

Wir schließen daraus, daß die in „ β' “-Form vorliegenden Glucose-Moleküle keinen butylenoxydischen Sauerstoff-Ring enthalten, und daß die oben aufgeworfene Frage folgendermaßen zu beantworten ist: Werden die „ β' “-Bindungen z. B. durch Malz-Diastase gelöst, so erfolgt die Isomerisierung zum butylenoxydischen Sauerstoff-Ring, wie er im Malzzucker vorliegt, im reduzierenden Glucose-Rest des primär entstehenden Disaccharids und ist daher ohne Einfluß auf die Bindungsart der beiden Traubenzucker-Moleküle. Fallen dagegen zuerst die α -glucosidischen Bindungen der enzymatischen Hydrolyse anheim (Aspergillus- bzw. Pankreas-Ferment), dann muß die Ring-Erweiterung oder -Verengung in dem nicht-reduzierenden Zuckerrest vor sich gehen. Diese Umlagerung ist für die räumliche Orientierung der gleichfalls am C-Atom 1 haftenden zweiten Glucose-Molekel von entscheidender Bedeutung. Neben dem Neuschluß des Sauerstoff-Ringes in 1.4-Stellung erfolgt der Übergang der „ β' “-Bindung in die α -Bindung eines neuen Maltose-Moleküls, der im intermediären Anstieg des Drehungsvermögens zum Ausdruck kommt.

Das Wesentliche, was sich aus den Mutarotations-Kurven für die Konstitution der Amylose ergibt, ist die Ungleichwertigkeit je zweier benachbarter Traubenzucker-Reste, von denen höchstens einer eine Sauerstoff-Brücke in 1.4-Stellung tragen kann. Bei Annahme der Ungleichwertigkeit ist es möglich, zwischen den Formelbildern, die H. Pringsheim soeben in seiner zusammenfassenden Abhandlung „Über die Konstitution der Stärke, des Glykogens und der Flechtenstärke“⁷⁾, gestützt auf bedeutungsvolle Experimentaluntersuchungen, mit kühnem Blicke entworfen und zur Diskussion gestellt hat, eine engere Auswahl zu treffen und das Strukturproblem der Stärke seiner Lösung einen Schritt näher zu bringen.

Die Beziehungen von Amylose und Amylopektin zu den Hexosanen, dem Malzzucker und den mit Hilfe des Bacillus macerans gewinnbaren Polyamylosen können mit Rücksicht auf die einschränkenden Voraussetzungen, deren manche Schlußfolgerung heute noch bedarf, an dieser Stelle⁸⁾ nicht näher erörtert werden. Nur der Grundgedanke sei hier angedeutet:

Es gibt drei Wege des Stärke-Abbaus, die sich heute voneinander abheben und die durch den verschiedenartigen Verlauf der Umlagerung eines

⁷⁾ B. 57, 1581 [1924]. ⁸⁾ Es wird an anderer Stelle darauf eingegangen werden.

nur in den Grundkörpern von Amylose und Amylopektin stabilen Oxydo-Ringes verstanden werden können, wenn überhaupt unsere strukturchemischen Vorstellungen berufen sind, die Reaktionen des Polysaccharids zu erklären:

1. Die Hydrolyse durch Malz-Amylase, bei der die Isomerisierung in der reduzierenden Hälfte des gebildeten Malzzuckers erfolgt.

2. Die intraglucoSIDische Umlagerung in der nicht reduzierenden Hälfte eines Disaccharids, die bei der Hydrolyse durch Pankreas-Amylase vor sich geht und gleichfalls zu Maltose führt.

3. InterglucoSIDische Isomerisierungen, wie sie sich bei der Umlagerung der α - in die β -Polyamylosen und einigen anderen Reaktionen wiederfinden und zu Anhydriden von Trisacchariden führen können.

Für die von H. Pringsheim verlangte Existenz besonderer Sauerstoff-Brücken in den Kohlenhydraten der Stärke ergibt sich aus den voranstehend mitgeteilten Beobachtungen auf einem neuen und unabhängigen Wege zum ersten Male eine unmittelbare Stütze. Die gewonnene Erkenntnis verspricht schon heute, noch ehe die Konfigurationsfragen bis in ihre Einzelheiten entschieden sind, ein besseres Verständnis des tierischen und pflanzlichen Kohlenhydrat-Stoffwechsels anzubahnen. Es sei gestattet, die Richtung, in der diese Vorstellungen weiterführen sollen, an einem Beispiel zu erläutern: Nach C. Neuberg und A. Gottschalk⁹⁾ erreicht die durch Insulin stimulierte Acetaldehyd-Bildung im Gewebeprei nach Zusatz von Glykogen 3—5-fach höhere Beträge als nach Zusatz derselben Traubenzucker-Menge. Auf Grund der bisherigen Vorstellungen ist nicht einzusehen, wieso das Glykogen, das ja nicht unmittelbar, sondern auf dem Wege über Glucose abgebaut wird, der Umwandlung in Acetaldehyd leichter zugänglich ist als diese; es könnten ja selbst in dem für das Glykogen günstigsten Fall, wenn nämlich die diastatische Verzuckerung unmeßbar rasch verlief, beide Kohlenhydrate höchstens mit gleicher Geschwindigkeit reagieren. Es läßt sich nun zeigen, daß der Malz- und Traubenzucker, wie er bei der Hydrolyse des Glykogens z. B. durch Pankreas-Amylase — ein Vorgang, welcher der Hydrolyse des Amylopektins durchaus ähnlich verläuft — gebildet wird, etwas anderes ist, als eine wäßrige Auflösung von krystallisiertem α - oder β -Zucker.

Die Existenz besonderer Sauerstoff-Brücken in den das Glykogen aufbauenden Traubenzucker-Resten scheint für das Experiment von Neuberg und Gottschalk eine einfache Deutung zu ermöglichen.

⁹⁾ Bio. Z. 146, 164 [1924].

Berichtigung.

Jahrg. 57, Heft 9, S. 1665, ist der Name in der Überschrift der Abhandlung Nr. 328 zu ändern in: H. Kautsky (statt: H. Kautzky).