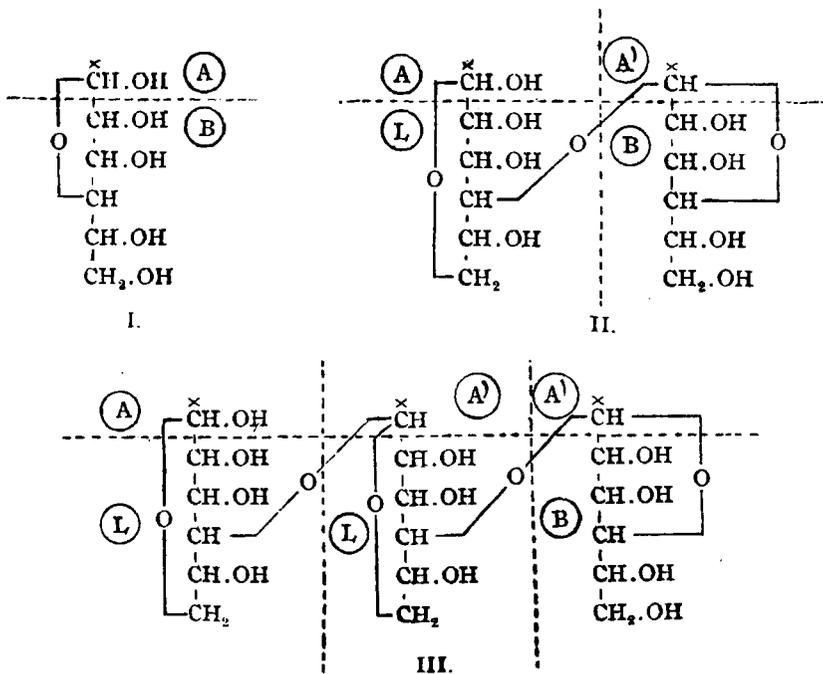


**503. Hans Pringsheim und Jesaja Leibowitz:  
Über die Beziehung zwischen optischem Drehungsvermögen und  
Struktur in der Polysaccharid-Chemie.**

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

(Eingegangen am 2. November 1925.)

Die Untersuchungen C. S. Hudsons<sup>1)</sup> über die Beziehungen zwischen optischem Drehungsvermögen und Molekülbau haben zum erstenmal zur Auffindung zahlenmäßiger Zusammenhänge auf diesem Gebiete geführt. Die von Hudson formulierten Regeln, die als Grundlage die Annahme der additiven Superposition der Drehungen der einzelnen Asymmetrie-Zentren haben, ermöglichten in vielen Fällen die Vorausberechnung der



spezifischen Drehungen von Zuckern und ihren Derivaten; sie sind umgekehrt des öfteren auch mit Erfolg für den Konstitutionsbeweis von Verbindungen feststehender Drehung herangezogen worden<sup>2)</sup>. Hier soll der Versuch gemacht werden, sie in der Polysaccharid-Chemie, speziell für einige Stärke-Abkömmlinge, zur Anwendung zu bringen.

Mit Hrn. Hudson teilten wir soeben<sup>3)</sup> die folgende Beziehung mit: Zerlegt man die von uns vorgeschlagenen<sup>4)</sup> Strukturformeln der Amylo-

<sup>1)</sup> Zahlreiche Arbeiten in Am. Soc. **31**—**47** [1909—1925], insbesondere **31**, 66 [1909], vergl. Pringsheim-Leibowitz, Zuckerchemie, Leipzig 1925, S. 146ff.

<sup>2)</sup> z. B.: C. S. Hudson, Am. Soc. **46**, 483 [1924], **47**, 872 [1925].

<sup>3)</sup> C. S. Hudson, H. Pringsheim und J. Leibowitz, Am. Soc. **47** [1925] (im Druck).

<sup>4)</sup> H. Pringsheim, B. **57**, 1581 [1924].

biose (II) und Amylotriose (III) in derselben Weise, wie es Hudson bei seinen Betrachtungen an Zuckern zu tun pflegt — in das glucosidische C-Atom und seinen Anhang (A bzw. A') und den Rest des Zucker-Moleküls, d. h. die Summe der anderen Asymmetrie-Zentren mit den ihnen zugehörigen Gruppen (B, B' bzw. L), so ergeben sich folgende Beziehungen:

$$M_{\text{Glucose}} = M_A + M_B$$

$$M_{\text{Amylobiose}} = M_A + M_L + M_{A'} + M_B$$

$$M_{\text{Amylotriose}} = M_A + M_L + M_{A'} + M_L + M_{A'} + M_B = M_A + M_B + 2M_{A'} + 2M_L$$

(M = molekulare Drehung).

Es ist also  $M_{\text{Amylotriose}} - M_{\text{Amylobiose}} = M_{\text{Amylobiose}} - M_{\text{Glucose}} = M_{A'} + M_L$ ; folglich sollte die Differenz der molekularen Drehungen zwischen Amylotriose und Amylobiose einerseits und Amylobiose und Glucose andererseits dieselbe sein, und zwar gleich der molekularen Drehung des Bruchstückes A' + L.

Eigentlich dürfen die Hudsonschen Regeln in dieser Form nur dann zur Berechnung angewandt werden, wenn die in Vergleich gesetzten Zucker sämtlich in einer und derselben ihrer beiden mutameren Formen in Ansatz gebracht werden, da nur in diesem Falle der Wert  $M_A$  (für das freie glucosidische C-Atom) in allen Zuckern gleichgesetzt werden darf. Nun ist die Reindarstellung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen der Amylobiose und -triose nicht durchgeführt; sie stößt oft auch bei leichter zugänglichen Zuckern auf Schwierigkeiten. Da aber die Gleichgewichtskonstante der Zucker

$$k = \frac{c_\beta}{c_\alpha},$$

d. h. das Verhältnis der Konzentrationen der  $\beta$ - und  $\alpha$ -Formen im Gleichgewichtszustand, annähernd eine konstante Größe für die meisten der bisher untersuchten Zucker ist<sup>5)</sup>, so kann man die Berechnung ohne die Gefahr größerer Abweichungen auch auf die Gleichgewichtszucker übertragen. In der Tat ergibt sich bei der Einsetzung der entsprechenden Werte in die oben abgeleiteten Formeln Folgendes:

$$\begin{array}{l} M_{\text{Amylotriose}} = 504 \times 124^0 = 62700 \\ M_{\text{Amylobiose}} = 342 \times 110^0 = 37600 \\ M_{\text{Glucose}} = 180 \times 53^0 = 9500 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Differenz} = 25100, \\ \text{Differenz} = 28100, \end{array}$$

also in Anbetracht der hier notwendigen Einschränkung ein recht befriedigendes Resultat.

Unabhängig von dieser Einschränkung wird man bei Anwendung derselben Rechnungsweise auf die Acetate, da hier je nach der Art des bei der Acetylierung angewandten Katalysators die eine oder die andere Form fixiert ist. Mit Chlorzink erhält man aus Glucose das  $\alpha$ -Acetat, das bei der Anwendung desselben Katalysators auch bei der Amylobiose und -triose entstehen müßte. Wir haben nun die spezifischen Drehungen der beiden Acetate<sup>4)</sup> in Chloroform bestimmt:

$$\alpha\text{-Amylobiose-oktacetat: } [\alpha]_D = \frac{+2.04^0 \times 5}{0.0835} = +122.1^0; \quad [\alpha]_D = \frac{+3.76^0 \times 10}{0.3104} = +121.1^0;$$

<sup>5)</sup> C. S. Hudson, Am. Soc. 31, 71 [1909].

$$[\alpha]_D = \frac{+2.51^{\circ} \times 5}{0.1040} = +120.7^{\circ}.$$

$\alpha$ -Amylotriose-hendekacetat:

$$[\alpha]_D = \frac{+2.52^{\circ} \times 5}{0.0986} = +127.8^{\circ}; \quad [\alpha]_D = \frac{+3.61^{\circ} \times 10}{0.2822} = +127.9^{\circ};$$

Setzt man die gefundenen Werte in die Berechnung ein, so findet man, wie zu erwarten, eine weit bessere Übereinstimmung als bei den freien Zuckern:

$$\begin{array}{l} \text{Ma-Acetyl-amylotriose} = 966 \times 128^{\circ} = 123600 \\ \text{Ma-Acetyl-amylobiose} = 678 \times 121^{\circ} = 82000 \\ \text{Ma-Acetyl-glucose} = 390 \times 102^{\circ} = 39800 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Ma-Acetyl-amylotriose} \\ \text{Ma-Acetyl-amylobiose} \\ \text{Ma-Acetyl-glucose} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{Differenz} = 41600. \\ \text{Differenz} = 42200. \end{array}$$

Aus der Übereinstimmung der Rechnungen darf man schließen, daß der in der Amylobiose vorkommende  $\gamma$ -Glucose-Rest sich in der Amylotriose zweimal, und zwar in der gleichen Konfiguration, wiederholt. Jedoch ist durch diese Feststellung keine Aussage über die Konstitution dieses Restes gemacht: es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die hier angestellten Berechnungen ihre Gültigkeit beibehalten, auch wenn in den angeführten Formeln dem  $\gamma$ -Glucose-Rest nicht ein Hexylenoxyd-Ring, sondern eine andere Konstitution zukäme<sup>6)</sup>.

Wir allein übertragen nun diese Rechnungsweise auch auf die Hexosane. Die Amylobiose geht aus dem Dihexosan und die Amylotriose aus dem Trihexosan

aus dem Trihexosan durch Ringsprengung mittels kalter konzentrierter Salzsäure hervor. Die in den beiden reduzierenden Zuckern enthaltenen Bindungen müssen in den Ringzuckern präformiert sein. Unter der Voraussetzung, daß die durch Salzsäure gesprengte Bindung in beiden Fällen die gleiche ist, daß also das Trihexosan zum Dihexosan im selben Verhältnis steht, wie die Amylotriose zur Amylobiose, müßte die Differenz der molekularen Drehungen der entsprechenden Zuckerpaare die gleiche sein. Das bestätigt sich sowohl an den freien Zuckern wie an ihren Acetaten:

$$\begin{array}{l} M_{\text{Trihexosan}} = 486 \times 166^{\circ} = 80600 \\ M_{\text{Dihexosan}} = 324 \times 155^{\circ} = 50200 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} M_{\text{Trihexosan}} \\ M_{\text{Dihexosan}} \end{array}} \right\} \text{Differenz} = 30400.$$

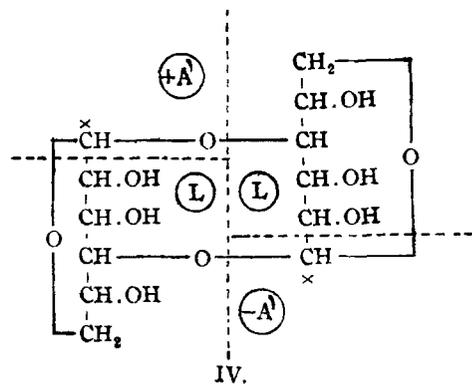
Spezifische Drehung der Acetate<sup>7)</sup> in Chloroform:

$$\text{Dihexosan-hexacetat: } [\alpha]_D = \frac{+1.94^{\circ} \times 5}{0.0640} = +151.6^{\circ}.$$

$$\text{Trihexosan-nonacetat: } [\alpha]_D = \frac{+1.41^{\circ} \times 5}{0.0466} = +151.3^{\circ}.$$

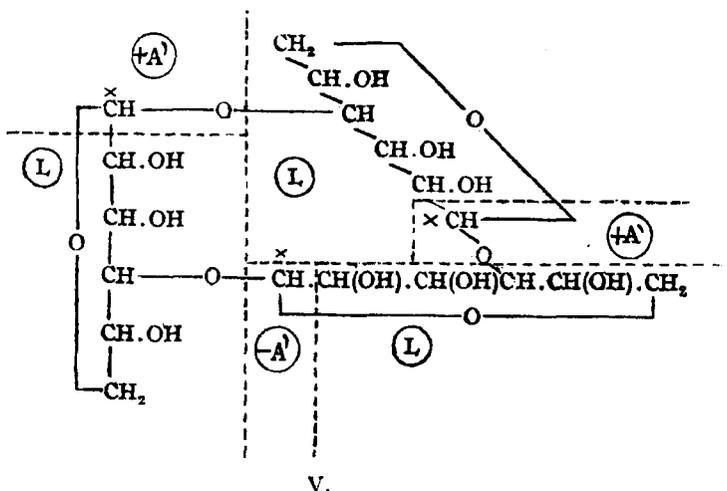
<sup>6)</sup> Die von uns gewählte Hexylenoxyd-Formulierung leitet sich — im Gegensatz zu einer Bemerkung Kuhns (A. 443, 1, und zwar S. 26 [1925]) — nicht aus der Beziehung zum Lävoglucosan, sondern aus der viel wichtigeren zur Maltose, der 6-Glucosido-glucose(1.4), ab. Mit der Struktur-Ermittlung der Amylobiose sind wir (mit A. Steingroever) beschäftigt.

<sup>7)</sup> H. Pringsheim und K. Wolfsohn, B. 57, 887 [1924].



$$\left. \begin{array}{l} M_{\text{Acetyl-trihexosan}} = 864 \times 151^{\circ} = 130400 \\ M_{\text{Acetyl-dihexosan}} = 576 \times 152^{\circ} = 87600 \end{array} \right\} \text{Differenz} = 42800.$$

Für die Konstitution des Dihexosans und des Trihexosans haben wir seiner Zeit je zwei Strukturformeln als in Betracht kommend angegeben<sup>4)</sup>. Wir werden nun zeigen, daß die stereochemischen Berechnungen eine Entscheidung, und zwar zugunsten der hier angeführten symmetrischen Formelnbilder (IV und V) zulassen; auch können bereits Angaben über die kon-



figurativen Verhältnisse gemacht werden. Grundlegend für diese Überlegungen ist das zuerst von R. Kuhn<sup>8)</sup> durch seine Untersuchungen über die Wirkungsweise der Malz- und der Pankreas-Amylasen nachgewiesene Alternieren von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bindungen in der Stärke. Wir haben dieses Ergebnis kürzlich durch den Nachweis der Glucose-Bildung bei der Einwirkung einer Kombination beider Fermente auf Stärke<sup>9)</sup> bekräftigt und nehmen deshalb in der konstitutiv symmetrischen Formulierung des Dihexosans (IV) neben der Amylobiose-Bindung (+ A') eine ihr konfiguratив entgegengesetzte (- A') an; dieselbe soll auch die dritte Bindung des Trihexosans darstellen, während die beiden anderen durch die Beziehung des Trihexosans zur Amylotriose, wie oben erwähnt, festgelegt sind. Wir gelangen nun zu folgender Beziehung:

$$M_{\text{Dihexosan}} = M_{A'} + M_L - M_{A'} + M_L = 2 M_L;$$

wir können somit aus der Molekulardrehung des Dihexosans die der L-Gruppe berechnen:

$$M_L = \frac{M_{\text{Dihexosan}}}{2} = 25100,$$

und — unter Heranziehung der Amylobiose und der Glucose — auch die Molekulardrehung des an der Amylobiose-Bindung beteiligten glucosidischen C-Atoms:

<sup>8)</sup> A. 443, 1 [1925].

<sup>9)</sup> H. Pringsheim und J. Leibowitz, B. 58, 1262 [1925]; durch neuere Versuche (mit Rahel Perewosky) bestätigt und erweitert.

$$\begin{aligned} M_{A'} &= (M_A + M_B + M_{A'} + M_L) - (M_A + M_B) - M_L \\ &= M_{\text{Amylobiose}} - M_{\text{Glucose}} - M_L \\ &= 37600 - 9500 - 25100 = 3000. \end{aligned}$$

Ausschließlich aus diesen beiden Bruchstücken sollte sich nun laut unserer Voraussetzung das Molekül des Trihexosans (V) aufbauen:

$$\text{Trihexosan} = A' + L + A' + L - A' + L = A' + 3L.$$

Tatsächlich ergibt die nach dieser Gleichung vorausberechnete Molekulardrehung des Trihexosans eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert:

$$M_{\text{Trihexosan}} = 3M_L + M_{A'} = 3 \times 25100 + 3000 = 78300.$$

Durch diese Übereinstimmung von Theorie und Experiment scheint ein Aufbau der Hexosane aus anderen Bausteinen — etwa unter Beteiligung butylenoxydischer Glucose-Reste mit Maltose-Bindungen, wie in den von uns früher erwogenen asymmetrischen Strukturformeln<sup>4)</sup> — ausgeschlossen. Bei einem auch konfigurativ symmetrischen Bau der Hexosane (Dihexosan = 2 L + 2 A', Trihexosan = 3 L + 3 A) müßten ihre spezifischen Drehungen gleich sein, was nicht der Fall ist.

Interessanterweise zeigten nun weitere Berechnungen, daß auch die Polyamylosen in den Kreis dieser zahlenmäßigen Verknüpfungen einbezogen werden können. Es ist nämlich die Differenz der Molekulardrehungen von Tri- und Diamylose gleich der Differenz derselben bei Tri- und Dihexosan; im selben Verhältnis stehen zueinander auch die Acetate der entsprechenden Polyamylosen und Hexosane:

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} M_{\text{Triamylose}} &= 486 \times 152^{\circ 10)} = 73900 \\ M_{\text{Diamylose}} &= 324 \times 137^{\circ} = 44400 \end{aligned} \right\} \text{Differenz} = 29500. \\ \left. \begin{aligned} M_{\text{Triamylose-nonacetat}} &= 864 \times 120^{\circ 10)} = 103700 \\ M_{\text{Diamylose-hexacetat}} &= 576 \times 106^{\circ 10)} = 61100 \end{aligned} \right\} \text{Differenz} = 42600. \end{aligned}$$

Die theoretische Deutung dieser rechnerischen Befunde kann nur sein, daß die Ringerweiterung der Diamylose zur Triamylose durch Einschiebung desselben Radikals (A' + L) erfolgt, um den auch das Dihexosan erweitert werden muß, um Trihexosan zu ergeben.

In nachstehender Tabelle sind die gefundenen Daten zur besseren Übersicht zusammengestellt.

	Freie Zucker	Acetate
$M_{\text{Amylobiose}} - M_{\text{Glucose}}$	= 28100	42200
$M_{\text{Amylotriose}} - M_{\text{Amylobiose}}$	= 25100	41600
$M_{\text{Trihexosan}} - M_{\text{Dihexosan}}$	= 30400	42800
$M_{\text{Triamylose}} - M_{\text{Diamylose}}$	= 29500	42600
$M_{\text{Trihexosan}}$ : ber. 78300, gef. 80600.		

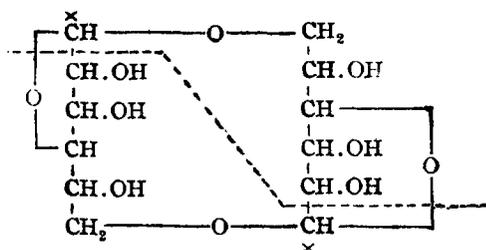
In diesem Zusammenhang sei auf die Tatsache hingewiesen, daß die Glieder jeder der beiden Polyamylosen-Reihen fast genau die gleiche spezifische Drehung besitzen:  $\alpha$ -Reihe 136—139°,  $\beta$ -Reihe 152—157°. Man kann hierin eine Stütze für die Annahme erblicken, daß die Polymerisation der Grundkörper Di- und Triamylose zu den höhermolekularen Polyamylosen ausschließlich durch die Betätigung von intermolekularen Kräften ohne intramolekulare Hauptvalenz-Verschiebung erfolgt. Einen Analogiebeweis

<sup>10)</sup> J. Leibowitz und S. H. Silmann, B. 58, 1891 [1925].

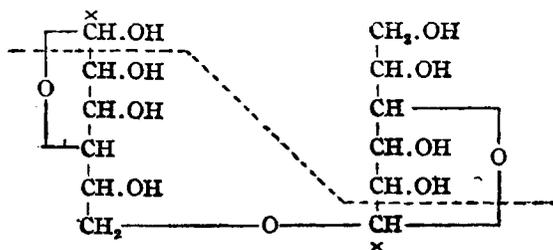
hierfür ergibt das Verhalten der Elementarkörper von Inulin<sup>11)</sup>, Irisin<sup>12)</sup>, Lichenin<sup>13)</sup> und Salep-Mannan<sup>14)</sup>, die in ihrem optischen Drehvermögen mit den Polysacchariden — ihren Polymerisaten und Assoziaten — übereinstimmen. Aus allem darf geschlossen werden, daß das optische Verhalten eine Funktion der Konstitution der Struktur molekel und von ihrem Polymerisations- bzw. Assoziations-Zustand fast unabhängig ist.

Die konsequente Weiterführung dieses Gedankens führt notwendigerweise zur Anschauung, daß im Trihexosan ( $[\alpha]_D = 166^0$ ) bzw. Dihexosan ( $[\alpha]_D = 155^0$ ) nicht die wahren Elementarkörper des Amylopektins ( $[\alpha]_D = 196^0$ ) bzw. der Amylose ( $[\alpha]_D = 189^0$ ) vorliegen können. Auf die bedenkliche Tatsache der mangelnden Polymerisationsfähigkeit sowie des Ausbleibens der Jodreaktion ist ja gleich bei der Darstellung der Körper hingewiesen worden<sup>4)</sup>. Wir sind der Meinung, daß die beiden Hexosane aus den eigentlichen sehr labilen Elementarkörpern der Stärke-Bestandteile erst durch eine innere Umlagerung hervorgehen, ihnen jedoch noch sehr nahestehen<sup>15)</sup>.

Daß auch die Polyamylosen Abwandlungsprodukte der Stärke sind, die ihre Entstehung erst der bakteriellen Gärung verdanken, darf heute wohl als allgemein anerkannt angenommen werden. Über ihre Konstitution läßt sich noch nichts Definitives aussagen. Auf Grund der Hudsonschen Regeln kann die von Karrer<sup>16)</sup> für die Diamylose vorgeschlagene Formel nachgeprüft werden. Karrer faßte anschließend an die Ergebnisse des



VI.



VII.

Acetylbromid- und Phosphorpentabromid-Abbaues den Ringzucker als ein Maltose-anhydrid mit zwei 1.6-Bindungen (VI) auf. Für einen solchen Körper berechnen sich aber für beide möglichen Konfigurationen (zwei Maltose-Bindungen oder eine Maltose- und eine Gentiobiose-Bindung) spezifische Drehungen, die — selbst bei einer nur angenäherten Gültigkeit des Gesetzes der optischen Superposition — in keinerlei Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert ( $137^0$ ) gebracht werden können.

11) H. Pringsheim und G. Kohn, H. 133, 80 [1924].

12) H. v. Euler und Erdtmann, H. 145, 261 [1925].

13) H. Pringsheim, W. Knoll und E. Kasten, B. 58, 2135 [1925].

14) Unveröffentlichte Versuche mit G. Liß.

15) H. Pringsheim, Naturwiss. 13, [1925] (im Druck).

16) P. Karrer und A. P. Smirnoff, Helv. 5, 187 [1922].

Berechnung für ein Maltose-anhydrid mit zwei Maltose-Bindungen: Wir zerlegen die Formel, wie in VI ausgeführt, in zwei symmetrische Hälften, deren Molekulardrehung aus Maltose (VII) unter Heranziehung der Glucose (I) ableitbar ist:

$$\begin{array}{rcl} M_{\alpha}\text{-Maltose} & = & 342 \times 160^{\circ} = 54\,700 \\ M_{\alpha}\text{-Glucose} & = & 180 \times 111^{\circ} = 20\,000 \\ \text{Differenz} & = & 34\,700 \end{array} \qquad \begin{array}{rcl} M_{\beta}\text{-Maltose} & = & 342 \times 112^{\circ} = 38\,300 \\ M_{\beta}\text{-Glucose} & = & 180 \times 17^{\circ} = 3\,100 \\ \text{Differenz} & = & 35\,200 \end{array}$$

$$\text{Mittelwert} = 35\,000.$$

$$\text{Dann wäre } M_{\text{Diamylose}} = 2 \times 35\,000 = 70\,000$$

$$\text{und } [\alpha]_D = \frac{M_{\text{Diamylose}}}{324} = 216^{\circ}.$$

Berechnung für ein Maltose-anhydrid mit einer Gentiobiose-Bindung: Die die Maltose-Bindung enthaltende Molekülhälfte bleibt unverändert; die Molekulardrehung des die Gentiobiose-Bindung enthaltenden Teils ist aus Gentiobiose ( $\beta$ -Form:  $-11^{\circ}$ )<sup>17)</sup> und Glucose zu berechnen:

$$\begin{array}{rcl} M_{\beta}\text{-Gentiobiose} & = & 342 \times (-11^{\circ}) = -3\,800 \\ M_{\beta}\text{-Glucose} & = & 180 \times 17^{\circ} = 3\,100 \\ \text{Differenz} & = & -6900 \end{array} \qquad \begin{array}{rcl} M_{\text{Maltosehälfte}} & = & 35\,000 \\ M_{\text{Gentiobiosehälfte}} & = & -6900 \\ \text{somit wäre } M_{\text{Diamylose}} & = & 28\,100 \\ \text{und } [\alpha]_D & = & \frac{M_{\text{Diamylose}}}{324} = 87^{\circ} \end{array}$$

In analoger Weise können auch einige der in den letzten Jahren für den Elementarkörper der Cellulose vorgeschlagenen Formulierungen rechnerisch behandelt werden. Von dem Elementarkörper der Cellulose ist zu erwarten, daß er völlig oder nahezu optisch-inaktiv ist. Dieser Anforderung genügen nun weder die „Cellosan“-Formel Karrers<sup>16)</sup>, die für eine Cellobiose- und eine Maltose-Bindung  $[\alpha]_D = +115^{\circ}$ , für eine Cellobiose- und eine Gentiobiose-Bindung  $[\alpha]_D = -11^{\circ}$  ergibt, noch die Cellobiose-anhydrid-Formel von H. Pringsheim<sup>18)</sup>, für die sich unter Annahme einer symmetrischen Konfiguration eine spezifische Drehung von  $+15^{\circ}$  errechnet; für den Fall einer konfigurativen Asymmetrie (eine  $\alpha$ - und eine  $\beta$ -glucosidische Bindung) ist die Formel noch nicht rechnerisch nachprüfbar, da die 5- $\alpha$ -Glucosido-glucose bisher unbekannt ist. Sehr wünschenswert wäre eine Angabe über die spezifische Drehung des Trisaccharids mit drei 1.5-Bindungen, das J. C. Irvine<sup>19)</sup> kürzlich aus Cellulose gewann; mit drei Cellobiose-Bindungen müßte es in seiner optischen Aktivität mit dem für das Pringsheimsche Cellobiose-anhydrid berechneten Wert übereinstimmen.

<sup>17)</sup> C. S. Hudson, Am. Soc. 38, 1566 [1916], 46, 483 [1924].

<sup>18)</sup> Cellulosechemie 2, 57 [1921].

<sup>19)</sup> nach Chem. and Ind. 44, 242 [1925].