

8. Fällung schmolz konstant bei 80.5 bis 81°, die 6. und 7. Fällung zeigten titrimetrisch die Molekulargewichte 368 und 370.

0.0604, 0.0460 g Subst. verbr. 1.595 g, 1.215 g 0.102-n. KOH.

Fällung 8 reichte zu dieser Bestimmung nicht mehr aus, indessen kann nach dem Schmp. 80.5—81° auch hier mit dem Vorliegen reiner Lignocerin-säure gerechnet werden. Eine nochmalige Fraktionierung der Säure mit Lithiumacetat zur Kontrolle ihrer Einheitlichkeit war der geringen Substanzmenge wegen nicht mehr durchführbar.

Das Ansteigen der Schmelzpunkte in den Fraktionen 1—6 bei abnehmendem Molekulargewicht bis zur Konstanz bei Fraktion 6 weist darauf hin, daß dem ersten Fällungen noch Hexakosansäure beigemischt war.

Hrn. W. Bleyberg sind wir für seine wertvolle Beihilfe bei vorstehenden Versuchen sehr zu Dank verpflichtet.

4. Peter Klason und Knut Sjöberg: Über Amylose-oktadextrin.

(Eingegangen am 19. November 1925.)

Im Jahre 1874 hat Nägeli¹⁾ unter dem Namen „Amylodextrin I“ eine Verbindung beschrieben, die er durch langdauernde Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur auf Stärke erhielt. Ein Teil davon löste sich in der Säure, während der feste Rückstand eine Jodreaktion zeigte, die allmählich von blau über violett in rot oder braungelb übergang. Dieser unlösliche Rückstand wurde in heißem Wasser aufgenommen und durch Fällung mit Alkohol oder durch Ausfrieren gereinigt; er stellte dann das „Amylodextrin I“ dar. Das Präparat krystallisierte in Sphärokrystallen. Bis in die Neuzeit hinein ist diese Verbindung als identisch mit der „löslichen Stärke“ oder als eine Modifikation derselben, als „krystallisierte lösliche Stärke“, angesehen worden.

Dieser Ansicht huldigten Musculus und Gruber²⁾, Meyer³⁾, Tollens⁴⁾, Lintner⁵⁾ und v. Friedrichs⁶⁾; Pringsheim in seinem Buch „Die Polysaccharide“ (1923) und Georg Trier in seiner „Chemie der Pflanzenstoffe“ (1924), erwähnen dieses Dextrin nicht, obgleich Brown und Morris⁷⁾ die Verbindung ausführlich untersucht haben.

Die letztgenannten Verfasser stellten das Amylodextrin durch langdauernde Einwirkung von 12-proz. Salzsäure auf Kartoffelstärke bei gewöhnlicher Temperatur dar; das Verfahren war im übrigen dasselbe wie das von Nägeli. Der Rückstand betrug etwa 40% der in Arbeit genommenen Stärke.

Das Amylodextrin erwies sich als schwerlöslich in Wasser und krystallisierte in Sphärokrystallen. Es vergor nicht mit gewöhnlicher Oberhefe. Das spez. Drehungsvermögen war $[\alpha]_D = 206.11^\circ$. Dies entspricht bei der Reduktion auf metrische Kubikzentimeter etwa einem $[\alpha]_D = 187.5^\circ$. Das Molekulargewicht, nach der Gefrierpunktmethode bestimmt, ergab sich zu 2220, entsprechend einer Formel $[C_{12}H_{20}O_{10}]_7, H_2O$. Das Reduktionsvermögen für Fehlingsche Lösung ist 9.08.

¹⁾ Sachsse: Die Chemie der Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteinsubstanzen. Leipzig 1877.

²⁾ Bl. 30, 54.

³⁾ Botan. Z. 1886.

⁴⁾ Handbuch der Kohlenhydrate.

⁵⁾ B. 28, 1527 [1895].

⁶⁾ Arkiv f. Kemi 5, [1913].

⁷⁾ Soc. 54, 449 [1889]

Von Malzamylyase wird nach Brown und Morris das Amylodextrin leicht zu Maltose verzuckert, ohne einen nachweisbaren Ruhepunkt in den Reaktionen. „Es kann demnach“, so sagen die Verfasser, „keinen beständigen Amylin-Kern enthalten, welcher den fünften Teil der Stärke ausmacht und nur schwierig von Diastase angegriffen wird.“

Wie aus dem Folgenden näher hervorgeht, liegt in den Angaben über die Verzuckerung von Amylodextrin ein sehr irreführendes Resultat vor. Wie gesagt, sollte die Stärke direkt zu Maltose verzuckert werden, in Wirklichkeit ist aber gerade das Entgegengesetzte zutreffend, wie später noch eingehender dargelegt werden wird. Bei der Einwirkung von Maltase, die nach v. Euler und Svanberg gereinigt ist, werden etwa 25% des Amylodextrins nicht verzuckert. Das Amylodextrin verhält sich somit in dieser Beziehung genau wie die Stärke selbst.

Im Jahre 1895 führten Lintner und Düll⁸⁾ die Verzuckerung der Stärke mit Oxalsäure aus. Unter geeigneten Bedingungen erhielten sie hierbei zwei in Sphärokrystallen krystallisierte Dextrine, welche sie Erythro-dextrin I und Erythro-dextrin II benannt haben. Von diesen ist das Erythro-dextrin II möglicherweise identisch mit dem Amylodextrin. Bei Lintners Dextrin war das Reduktionsvermögen für Fehlingsche Lösung = 8% von demjenigen der Maltose. Die angegebene Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_9 \cdot H_2O$ stützt sich wahrscheinlich auf Gefrierpunkts-Bestimmungen. Versuche über die Verzuckerung dieses Dextrins mit Amylyase sind nicht beschrieben worden.

Es finden sich somit Divergenzen in den Angaben von Brown und Lintner sowohl hinsichtlich des Molekulargewichtes wie auch der optischen Drehung. Man könnte Veranlassung haben anzunehmen, daß Brown das Molekulargewicht unter dem Einfluß von Elektrolyten zu niedrig, und umgekehrt Lintner es zu hoch angegeben habe, da es gewiß sehr schwierig sein muß, das Erythro-dextrin II völlig frei von Erythro-dextrin I zu erhalten, da beide sehr hohe Molekulargewichte haben. Aber außerdem weiß man ja gar nicht, welcher von den Bestandteilen der Stärke (Amylose und Amylopektin) die Muttersubstanz dieser Verbindungen ist. Möglich wäre ja, daß in einer oder beiden Verbindungen Gemische von Substanzen aus sowohl Amylose wie Amylopektin vorliegen.

Mit Rücksicht auf die große Bedeutung der Stärke-Verzuckerungsprodukte sowohl in wissenschaftlicher wie in technischer Beziehung haben wir es nun für wünschenswert angesehen, das Amylodextrin von Nägeli und Brown einer erneuten Untersuchung zu unterziehen. Das Amylodextrin wurde in derselben Weise dargestellt wie von Brown und Morris. Die Stärke wurde mit etwa 11-proz. Salzsäure versetzt und das Gemisch wenigstens 3 Monate bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Säure wurde dann abgesogen und die Masse mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis nur noch Spuren von Säure zurückblieben. Die anhaftende Mutterlauge wurde durch Abpressen entfernt. Hiernach wurde der Preßkuchen in dem etwa 5-fachen seines Gewichtes Wasser aufgerührt und vorsichtig mit Alkali neutralisiert. Beim Einleiten von Dampf trat Lösung ein. Etwa vorhandene Amylose wurde mit Tierkohle entfernt, bis nach Zusatz von einem Tropfen n_{10} -Jodlösung keine blaue Farbe mehr auftrat. Wie schon Nägeli und später auch Lintner zeigte, reagiert das Jod mit der löslichen Stärke auch bei

⁸⁾ B. 28, 527 [1895].

Vorhandensein von Erythroextrinen. Nachdem jede Spur von Amylose entfernt war, wurde die Lösung mit Methylalkohol fraktioniert, bis die höchste Fraktion das $[\alpha]_D^{196^\circ}$ aufwies. Diese Fraktion wurde dann durch Schütteln mit kaltem Wasser weiter gereinigt, bis die Löslichkeit etwa 0.25 Teile auf 100 Teile Lösung war. Schließlich wurde das Amylodextrin aus Wasser umkrystallisiert, aus welchem es bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Sphärokrystallen ausfällt. Wenn die Löslichkeit 0.25 Teile auf 100 Teile Wasser und das Reduktionsvermögen für Fehlingsche Lösung etwa 13 Teile Kupfer auf 100 Teile wasserfreies Amylodextrin ist, werden diese Zahlen durch fortgesetzte Umkrystallisationen nicht mehr geändert. Wird wasserfreies Amylodextrin in Wasser gelöst und mit großen Mengen Methylalkohol wieder ausgefällt, so erhält man es in Form einer plastischen Masse. Wenn diese über Nacht an freier Luft liegt, gesteht sie unter Aufnahme von Krystallwasser wie Gips zu einer harten Masse. Dies ist charakteristisch für das Amylodextrin.

Krystallwasser-Bestimmung: Pulverisiertes, aus Wasser krystallisiertes Amylodextrin gab, nachdem es einen Tag über an der freien Luft gelegen hatte, bei 104° 13.95 % H_2O . Ein anderer Teil gab nach einigen Tagen 13.21 % H_2O . Da, wie im Folgenden gezeigt werden soll, die Formel des Amylodextrins im wasserfreien Zustande $(C_{12}H_{20}O_{10})_8$, H_2O ist, enthält die krystallisierte Substanz 24 Mol. H_2O . In einer trocknen Atmosphäre verdunstet das Krystallwasser mit verschiedener Geschwindigkeit. Man kann zeigen, daß dies in 3 Absätzen, bei 16, 10 und 6 Mol., entsprechend etwa 10%, 6.5% und 4% Wasser vor sich geht. Wird Amylodextrin durch Methylalkohol pulverförmig gefällt, so hat es lufttrocken gewöhnlich etwa 11% Wasser.

Das Verhalten des Amylodextrins gegen Jodlösung ist genau dasselbe wie dasjenige von Lintners Erythroextrin II. Jodlösung färbt somit Lösungen von Amylodextrin rotbraun, aber nur unter den Verhältnissen, die Lintner angibt. Nimmt man stärker konzentrierte Lösungen von Jod und Dextrin, so erhält man bei Anwesenheit von Schwefelsäure einen Niederschlag, der mit Schwefelsäure ausgewaschen werden kann. In reinem Wasser löst sich die Verbindung mit blauer Farbe, welche beim Verdünnen verschwindet. Es ist somit klar, daß Lintners Erythroextrin II wenigstens Amylodextrin enthält. Da der von Lintner der Substanz beigelegte Name viel jünger ist, wird er wohl am besten aus der Literatur wieder verschwinden können.

Fernbach hat die interessante Beobachtung gemacht, daß Kartoffelstärke konstant Phosphorsäure enthält. Diese ist nach Samec und v. Haefft⁹⁾ ausschließlich an das Amylopektin gebunden. Nach ihnen enthält Amylodextrin durchschnittlich 0.175% P_2O_5 . In einem elektrischen Felde wandert daher das Amylopektin zum negativen Pol. Der P_2O_5 -Gehalt in unserem Amylodextrin war 0.017% P_2O_5 , wie nach Pregls Mikromethode bestimmt wurde. Ob dieser geringe Gehalt an P_2O_5 organisch an das Kohlenhydrat gebunden ist, wollen wir unentschieden lassen.

Das optische Drehungsvermögen für unser Amylodextrin war im Mittel 195.6° , also im wesentlichen übereinstimmend mit Lintners Angabe. Browns Zahl ist daher wahrscheinlich zu niedrig.

Das Molekulargewicht des Amylodextrins ergab sich, nach der Gefrierpunktmethode bestimmt, im Mittel zu 2125. Brown gibt 2220 an. Lintner hat keine Bestimmungen mitgeteilt, aus seiner Formel läßt sich die Zahl 2924 berechnen.

⁹⁾ Pringsheim, Die Polysaccharide.

Das Reduktionsvermögen für Fehlingsche Lösung wurde nach den Vorschriften von Kjeldahl ermittelt. Während Kjeldahl gefunden hatte, daß das Reduktionsvermögen des Traubenzuckers beim Erhitzen im Wasserbade während 10 Min. und 20 Min. sich wie 96.7:100 verhält, ist das Verhältnis beim Amylodextrin wie 80:100. Kjeldahls Methode ist somit hier vorzuziehen. Längere Zeit als 20 Min. zu erhitzen, ist auch bei dem Amylodextrin nicht nötig. Das Reduktionsvermögen war 13.05% Cu oder $R = 10.6$.

Nach Brown und Morris sollte, wie angegeben, das Amylodextrin von Diastase vollständig zu Maltose verzuckert werden. Um dies zu kontrollieren und zugleich einen Vergleich zwischen Amylodextrin und löslicher Stärke (Präparat von Merck) ziehen zu können, wurden diese Präparate teils mit Malzamyase, teils mit Schwefelsäure gespalten, wobei der Verlauf teils polarimetrisch, teils mit Fehlingscher Lösung verfolgt wurde. Zu den Versuchen wurde dialysierte Malzamyase benutzt.

Versuch 1: Das Reaktionsgemisch enthielt auf 50 ccm 0.50 g Kohlenhydrat (Trockengewicht). 1 ccm Enzym-Lösung, 5 ccm n_{118} -Phosphat-Lösung, $pH = 5.2$. Temp. 37° . Von diesem Gemisch wurden von Zeit zu Zeit 5 ccm genommen und geprüft.

Tabelle 1.

Zeit	Lösliche Stärke		Amylodextrin	
	mg Maltose	% Maltose	mg Maltose	% Maltose
15 Min.	17.5	33.2	13.0	24.0
30 Min.	25.3	48.0	28.8	54.5
60 Min.	26.6	50.5	39.6	75.0
3 Stdn.	29.9	56.6	40.9	77.5
26 Stdn.	36.0	68.2	41.4	78.4

Das Amylodextrin wird somit etwas geschwinder als die lösliche Stärke gespalten, wiewohl die Zuckerbildung auch hier bedeutend langsamer vor sich geht, nachdem 75% der theoretischen Menge Maltose gebildet sind.

Versuch 2: Spaltung von löslicher Stärke, Amylodextrin und Maltose mit 5-proz. Schwefelsäure.

Die Kohlenhydrat-Lösungen waren 2-proz.; Temp. 87° . Für die Zucker-Bestimmungen wurden 5 ccm herausgenommen. Der gebildete Zucker wurde als Glucose berechnet.

Tabelle 2.

Zeit	Lösliche Stärke		Amylodextrin		Maltose	
	mg Glucose	% Glucose	mg Glucose	% Glucose	mg Glucose	% Glucose
10 Min.	16.5	14.8	18.3	16.5	5.0	10.9
20 Min.	31.1	28.0	32.8	28.6	25.8	22.7
40 Min.	59.0	53.1	59.0	53.1	—	—
80 Min.	87.6	79.0	86.3	77.1	88.5	77.3
3 Stdn.	103.0	92.8	103.0	92.8	103.3	90.1
4 Stdn.	103.0	92.8	110.0	99.1	115.9	100.1
24 Stdn.	119.0	100.8	119.0	100.8	—	—

Bei diesen Versuchen wurden die lösliche Stärke und das Dextrin und im ganzen auch eine Maltoselösung von demselben Prozentgehalt mit derselben Geschwindigkeit gespalten.

Versuch 3: Spaltung von Amylodextrin unter gleichzeitiger Bestimmung des Drehungsvermögens und der Zuckerbildung.

Das Reaktionsgemisch enthielt auf 150 ccm 1.50 g Amylodextrin, 15 ccm Phosphat-Lösung. $p_H = 5.2$, 5 ccm Enzym-Lösung. Temp. 18°. Die Drehung wurde im 1-dm-Rohr (Na-Licht) abgelesen, teils unmittelbar nach dem Probenehmen, teils nach Zusatz von 3 Tropfen Ammoniak, um schnell eventuelle Mutarotation bei dem gebildeten Zucker feststellen zu können. Für die Zucker-Bestimmungen wurden 5 ccm verwendet:

Tabelle 3.

Zeit	Direkte Bestimmung	Nach Zusatz von Ammoniak	mg Maltose	% Maltose
0 Min.	1.98	—	—	—
10 Min.	1.85	1.95	3.7	2.0
20 Min.	1.71	1.85	13.0	24.6
40 Min.	1.55	1.70	31.2	59.1
60 Min.	1.49	1.64	37.2	70.8
2 Stdn.	1.52	1.62	38.2	72.4
3 Stdn.	1.50	1.60	39.2	74.4
24 Stdn.	1.48	1.56	40.1	76.1
48 Stdn.	1.48	1.48	—	—

Die beiden Formen der Maltose drehen: α -Maltose 168°, β -Maltose 118° und bei Gleichgewichtslage 136°. Da die Drehung bei der Mutarotation verstärkt wird, ist es deutlich, daß die β -Maltose erst bei der Spaltung gebildet wird. Dieses stimmt mit den Resultaten überein, die von Euler und Helleberg¹⁰⁾, sowie von Kuhn¹¹⁾ bei der Spaltung von Stärke mit Malzamyase erhalten worden sind.

Versuch 4: Untersuchung desjenigen Teils, der bei der Einwirkung von Malzamyase nicht zu Maltose aufgespalten wird.

10 g Amylodextrin wurden in 500 ccm Wasser gelöst, wonach 25 ccm Malzamyase-Lösung zugesetzt wurden. Das Gemisch wurde 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen und danach auf dem Wasserbade bis auf 50 ccm eingengt. Dann wurde soviel Alkohol zugesetzt, daß das Gemisch 80-proz. wurde, der Niederschlag abfiltriert, in möglichst wenig Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wurde mit 80-proz. Alkohol entwässert; dann wurden 96-proz. Alkohol und Äther zugesetzt. Schließlich wurde im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd bei 58° getrocknet. 0.5297 g hiervon wurden in Wasser zu 10 ccm gelöst. Diese Lösung gab im 1-dm-Rohr (Hg-Licht, Gas) $\alpha = +8.44^\circ$, entsprechend dem $[\alpha]_D = +157^\circ$. Dieselbe Lösung gab eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von $0.304^\circ = \text{Mol.-Gew. } 324$.

Diese Zahlen stimmen mit denjenigen überein, die Sjöberg¹²⁾ früher bei der Restsubstanz der Spaltung von Amylose mit Malzamyase gewonnen hat, die von Pringsheim Dihexosan genannt worden ist. Man erhält somit dieselben Produkte wie bei der Spaltung von Amylose. Diese scheint somit bei der Darstellung von Amylodextrin keine Veränderung erlitten zu haben.

10) H. 139, 24 [1924].

11) A. 443, 1 [1925].

12) B. 57, 1251 [1924].

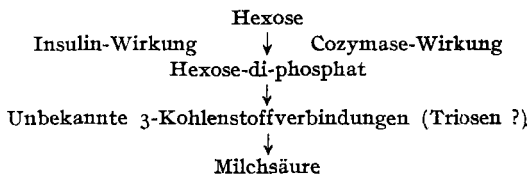
Hiernach ist deutlich, daß Amylodextrin ein Spaltungsprodukt der Amylose ist. Wenn nun dem Amylose-dextrin die Formel $[C_{12}H_{20}O_{10}]_8$, H_2O zuerteilt wird, so findet man, daß gerade ein Viertel davon oder $2 C_{12}H_{20}O_{10}$ bei der Verzuckerung zurückbleibt. Diese Tatsache spricht entschieden dafür, daß Amylodextrin die Formel $[C_{12}H_{20}O_{10}]_8, H_2O$ mit dem Mol.-Gew. 2160 hat, in welcher $2 C_{12}H_{20}O_{10}$ resistent gegen Malzamyase sind. Der systematische Name wäre somit Amylose-oktadextrin. Dies hindert nicht, daß auch in Zukunft ebenso wie früher das Wort „Erythro-dextrin“ als gemeinsamer Gruppenname für alle Dextrine benutzt wird, die von Jod rot gefärbt werden.

Man hat somit zwei Klassen von Amylodextrinen: Amylose-dextrine, die von der Amylose stammen, und Amylopektin-dextrine, die sich vom Amylopektin herleiten. Die ersteren geben bei der Verzuckerung mit Malzamyase ein Dihexosan, die letzteren ein Trihexosan. Da diese nicht gären, sind sie neben Maltose die Hauptbestandteile des Extraktes von den Malzgetränken, wenigstens von denjenigen vom Pilsener-Typus.

5. Artturi I. Virtanen und H. Karström: *Insulin und Cozymase.*

[Aus d. Laborat. d. Butter-Exportgesellschaft Valio m. b. H., Helsinki, Finnland.]
(Eingegangen am 6. November 1925.)

Der Befund des einen von uns¹⁾, daß Insulin die Cozymase bei den Milchsäure-Bakterien ersetzt und folglich als Cozymase wirksam ist, macht die Annahme wahrscheinlich, daß Insulin im Organismus dieselbe Aufgabe wie die Cozymase bei Gärungen hat, daß also „das Insulin den Zuckerabbau im Organismus fördert, indem es die Zymophosphat-Bildung aktiviert“. Diese Auffassung von der Insulin-Wirkung geht aus folgendem Schema deutlich hervor:



Die Resultate der Tierversuche mehrerer Forscher scheinen im Einklang mit dieser Auffassung zu stehen. Aus den nach einwandfreier Methode ausgeführten Bestimmungen von Kuhn und Baur²⁾ geht hervor, daß die Milchsäure-Bildung im Blut durch Insulin stark erhöht wird. Das ist auch zu erwarten, wenn die Gärung über das Hexose-di-phosphat geht und das Insulin als Cozymase funktioniert. Der Gehalt an freiem Phosphat sollte hierbei geringer werden, und in der Tat scheint es auch so zu sein, obwohl die Angaben darüber z. T. strittig sind. Überhaupt fehlen noch parallele, nach zuverlässigen Methoden ausgeführte Bestimmungen von Glykose, Glykogen, Zymophosphat, anorganischem Phosphat und Milchsäure im Blut, welche für die Erklärung der Insulin-Wirkung notwendig sind. Wir hoffen, an anderer Stelle bald unser einschlägiges Versuchsmaterial mit Ziegen anführen zu können.

¹⁾ Virtanen, B. 58, 696 [1925]. ²⁾ H. 141, 68 [1924].