

**481. Hans Pringsheim: Abbau und Aufbau der Polysaccharide.**

(Zusammenfassender Vortrag, gehalten auf Veranlassung der Deutschen Chemischen Gesellschaft auf der 89. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf am 23. September 1926<sup>1)</sup>; eingegangen am 25. September 1926.)

Zum Studium hochmolekularer organischer Verbindungen muß man zuerst Abbau-Reaktionen anwenden, um sich mit ihrer Hilfe einen Einblick in das chemische Gefüge zu verschaffen, der die Aufbau-Möglichkeiten eröffnen soll. Aus den gewonnenen Erfahrungen können dann Schlüsse auf die Konstitution gezogen werden, die weiter zu einer allgemeinen Anschauung vom hochmolekularen Zustand führen. Wir wollen diesen Weg an den zuckerunähnlichen komplexen Polysacchariden verfolgen und als Beispiel der Gerüstsubstanzen die Cellulose und der Reservestoffe die Stärke wählen, die beide aus Glucose-Resten aufgebaut sind.

**A. Abbau.****I. Cellulose (Lichenin).**

a) Chemischer Abbau: Die echte Cellulose, das verbreitetste Polysaccharid, stellt, unabhängig von ihrem Vorkommen, ein Individuum dar, welches mit großer Resistenz gegen chemische Agenzien, z. B. Alkali, ausgezeichnet ist und erst von konzentrierten Säuren angegriffen wird. Am geeignetsten ist hierzu die schon in der Kälte wirkende überkonzentrierte Salzsäure, die jedoch auf das Endprodukt der Hydrolyse zum Teil revertierend einwirkt. Deshalb läßt sich der Beweis, daß die Cellulose zu 100% aus Glucose aufgebaut ist, am besten durch glucosidifizierende Hydrolyse der Acetyl-cellulose erbringen<sup>2)</sup>, wonach Methylglucosid in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden kann.

Zu vielseitigen Schlüssen über die Konstitution der Cellulose hat die Cellobiose Anlaß gegeben, ein Disaccharid, welches maximal in 36-proz. Ausbeute bei der Acetolyse der Cellulose mit konz. Schwefelsäure als Katalysator entsteht. Die Konstitution der Cellobiose wurde mit Hilfe der Irvine'schen Methylierungs-Methode als  $\beta$ -4-Glucosido-glucose (1.5) erkannt<sup>3)</sup> und kürzlich von Zemplén<sup>4)</sup> durch seine neue Abbaureaktion festgelegt. Gleichfalls Cellobiose liefert bei der Acetolyse nach Karrer<sup>5)</sup> das Lichenin, ein der Cellulose in vielen Reaktionen sehr ähnliches Reserve-Polysaccharid.

Andere Cellulose-Umwandlungsprodukte stehen ihr entweder zu nahe, wie die Hydrat-, die Hydro- und die Oxy-cellulose, oder sie sind Gemische, wie die Cellulose-Dextrine, um aus ihnen Schlüsse auf die Cellulose-Konstitution ziehen zu können. Anders liegen die Verhältnisse bei dem kürz-

<sup>1)</sup> Als synonyme Begriffe werden verwandt: 1. Assoziation und Aggregation, Desassoziation und Desaggregation; 2. Grundkörper, Grund-Element, Elementarkörper (im chemischen Sinne), Bau-Element, Struktur-Molekel.

<sup>2)</sup> J. C. Irvine und E. L. Hirst, Soc. **121**, 1585 [1922].

<sup>3)</sup> W. N. Haworth und F. L. Hirst, Soc. **119**, 194 [1921]; P. Karrer und F. Widmer, Helv. **4**, 174, 296 [1921].

<sup>4)</sup> G. Zemplén, B. **59**, 1254 [1926].

<sup>5)</sup> P. Karrer und B. Joos, Bio. Z. **136**, 537 [1923].

lich gewonnenen<sup>6)</sup> Glucose-anhydrid, dem Cellosan; man erhält es durch Verseifung des Cellosan-acetates, das seinerseits durch Erhitzen von Cellulose-triacetat auf ca. 240°, z. B. in Naphthalin, gewonnen wird. Ganz analog läßt sich aus dem Lichenin das Lichosan darstellen, und zwar einmal durch direktes Erhitzen in Glycerin<sup>7)</sup> oder des Lichenin-acetates in Naphthalin<sup>8)</sup> und nachherige Entfernung der Acetylgruppen.

b) Fermentativer Abbau: In der Natur wird die Cellulose durch energische Zersetzung von Mikro-organismen, besonders von Bakterien, abgebaut, welche jedoch Stoffwechselprodukte in Gestalt von Gasen und Fettsäuren hinterlassen, die keinen Rückschluß auf den Ausgangsstoff gestatten. Vor 14 Jahren<sup>9)</sup> wurden diese Gärungen durch den Zusatz antiseptischer Stoffe ohne Vernichtung der Hydrolasen gehemmt und so zum ersten Male eine fermentative Spaltung echter Cellulose realisiert, die als Spaltungsprodukte gleichfalls Glucose und Cellobiose zurückließ. Cellobiose läßt sich durch fermentativen Abbau auch aus dem Lichenin gewinnen: der wäßrige Auszug des Gersten-Malzes spaltet dieses Polysaccharid durch das Ferment-System Lichenase-Cellobiase in Glucose<sup>10)</sup>. Durch Altern wird die Disaccharase zerstört, so daß mit gealtertem Malz-Auszug eine quantitative Umwandlung des Lichenins in Cellobiose erreicht werden kann<sup>11)</sup>. Eine Trennung der beiden Fermente gelingt auch mit Hilfe der von Willstätter angegebenen Methoden der Adsorption und Elution<sup>12)</sup>. Nach Karrer<sup>13)</sup> wird das Lichenin auch von dem im Darmsaft der Weinberg-Schnecke enthaltenen Ferment-Gemisch in Glucose gespalten; die Umwandlung in Cellobiose ist mit Hilfe der Fermente des Helix-Saftes nicht gelungen, dagegen werden sie durch kolloidchemische Trennungsmethoden so verändert, daß sie die Umwandlung des Lichenins in ein Trisaccharid veranlassen<sup>14)</sup>.

Der Helix-Saft greift auch Cellulose an, natürliche Cellulose nur sehr schwach, denaturierte — z. B. in Gestalt von regenerierter Viscose — jedoch recht energisch<sup>15)</sup>; auch dem Malz-Auszug kommt die Fähigkeit zur Cellulose-Spaltung zu: so wird z. B. Guignets kolloidal-lösliche Cellulose von ihm in deutlicher Weise in Glucose umgewandelt<sup>16)</sup>.

Für die Beziehung des Lichosans zum Lichenin und des Cellosans zur Cellulose ist wichtig, daß auch sie vom Malz-Auszug fermentiert werden<sup>17)</sup>. Auf die Umwandlung dieser Glucose-anhydride in das Disaccharid Cellobiose kommen wir noch zurück.

<sup>6)</sup> H. Pringsheim, J. Leibowitz, A. Schreiber und E. Kasten, A. **448**, 163 [1926].

<sup>7)</sup> H. Pringsheim, W. Knoll und E. Kasten, B. **58**, 2135 [1925].

<sup>8)</sup> H. Pringsheim und O. Routala, A. (im Druck)

<sup>9)</sup> H. Pringsheim, H. **78**, 266 [1912].

<sup>10)</sup> H. Pringsheim und K. Seifert, H. **128**, 284 [1923].

<sup>11)</sup> H. Pringsheim und J. Leibowitz, H. **131**, 262 [1923]; H. Pringsheim und W. Kusenack, H. **137**, 265 [1924].

<sup>12)</sup> H. Pringsheim und A. Beiser, Bio. Z. **172**, 411 [1926].

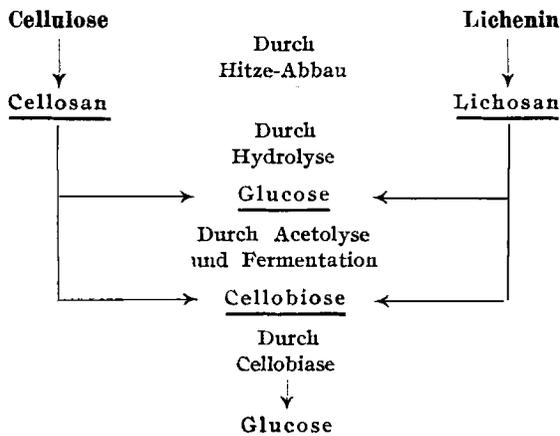
<sup>13)</sup> P. Karrer, B. Joos und M. Staub, Helv. **6**, 800 [1923]; P. Karrer und M. Staub, Helv. **7**, 518 [1924].

<sup>14)</sup> P. Karrer und Th. Lier, Helv. **8**, 248 [1925].

<sup>15)</sup> P. Karrer und H. Illing, Erg.-Bd. Koll.-Ztschr. **36**, 91 [1925]; Helv. **8**, 245 [1925]; P. Karrer, P. Schubert und W. Wehrli, Helv. **8**, 797 [1925].

<sup>16)</sup> Unveröffentlichte Versuche mit H. Braunn.

<sup>17)</sup> siehe Fußnote 5 und 6.



## II. Stärke (Flechten-Stärke, Glykogen).

a) Chemischer Abbau: Die Umwandlung der Stärke in Glucose gelingt leicht durch verdünnte Säuren; ein einheitliches Zwischenprodukt dieser Reaktion hat sich bisher nicht fassen lassen; die Stärke-Dextrine sind Gemische. Besonders hervorzuheben ist, daß die Maltose, der wir als Endprodukt der fermentativen Stärke-Spaltung begegnen werden, beim Säure-Abbau nicht entsteht. Auch die Acetolyse liefert dieses Disaccharid nicht. Das Ziel läßt sich jedoch erreichen, wenn man nach Karrer<sup>18)</sup> mit Hilfe von Acetylbromid den Umweg über die Aceto-brommaltose beschreitet.

Bei der Einwirkung einer Acetylierungs-Mischung mit wenig Schwefelsäure als Katalysator auf die beiden getrennten Stärke-Bestandteile, die Inhaltssubstanz, die wir als Amylose, und die Hüllsubstanz, die wir als Amylopektin bezeichnen, gewinnt man zwei verschiedene Acetate, im ersten Falle das eines Disaccharids, im zweiten das eines Trisaccharids, die sich zu einem nicht-reduzierenden Di- bzw. Trisaccharid verseifen lassen<sup>19)</sup>, die die Namen Di- und Trihexosan erhielten. Das Trihexosan wurde zum ersten Male von Pictet<sup>20)</sup> beim Erhitzen von Stärke in Glycerin gewonnen; rein erhält man es aus Amylopektin, während die Amylose bei dieser Reaktion das Dihexosan liefert<sup>19)</sup>. Die Kohlehydrate der beiden Stärke-Bestandteile kommen in der Natur auch getrennt vor, das erstere in Gestalt der tierischen Stärke, des Glykogens, das letztere in gewissen Flechten als Iso-lichenin. Bei den geschilderten Reaktionen liefern auch diese Stoffe Tri- und Dihexosan<sup>21)</sup>.

Durch kalte konz. Salzsäure werden die Stärke-Bestandteile, wie auch Glykogen und Flechten-Stärke, in zwei verschiedene reduzierende Zucker umgewandelt, in ein Trisaccharid, die Amylotriose, und ein Disaccharid, die Amylobiose, die durch ihre Osazone charakterisierbar sind<sup>21)</sup>.

b) Fermentativer Abbau: Die stärke-spaltenden Fermente, im Pflanzen- und Tierreich sehr verbreitet, wandeln die Stärke in das Disaccharid

<sup>18)</sup> P. Karrer und C. Naegeli, *Helv.* **4**, 264 [1921].

<sup>19)</sup> H. Pringsheim und K. Wolfsohn, *B.* **57**, 887 [1924].

<sup>20)</sup> A. Pictet und R. Jahn, *Helv.* **5**, 640 [1922].

<sup>21)</sup> H. Pringsheim, *B.* **57**, 1581 [1924].

Maltose um, das nach den neuesten Erfahrungen von Irvine und Haworth<sup>22)</sup> als  $\alpha$ -4-Glucosido-glucose (1.5) zu formulieren ist<sup>23)</sup>. In den seltensten Fällen führt die Umwandlung quantitativ zur Maltose. Meist hält die Spaltung bei einer ca. 75-proz. Maltose-Bildung an, und es verbleibt als Restkörper ein Grenzdextrin, das mit dem Trihexosan identisch ist<sup>24)</sup>. Bei der Einwirkung einer besonders geeigneten Malz-Amylase erhielt Sjöberg<sup>25)</sup> aus der Inhaltssubstanz der Stärke auch das Dihexosan als Restkörper.

Eine solche besondere Eignung ist die Folge der mangelhaften Versorgung einer natürlichen Amylase mit einem Aktivator, wie er in der autolytierten Hefe vorhanden ist. Mit Hilfe eines solchen „Komplementes“ der Amylasen läßt sich die quantitative Verzuckerung der Stärke zu Maltose erzwingen<sup>26)</sup>. Merkwürdig ist, daß Aktivatoren der Amylolyse aus Eiweißstoffen durch Pepsin-Verdauung gebildet werden<sup>27)</sup>. Geeignet dafür sind z. B. Eier-, Blut- und Serum-Albumin, Myogen und Myosin, die durch tryptische Verdauung ihre Komplement-Wirkung einbüßen. Die Eiweiß-Abbauprodukte beschleunigen den ganzen Verlauf der Stärke-Verzuckerung<sup>28)</sup>, während das Hefe-Komplement nur die Umwandlung der Grenzdextrine in Maltose aktiviert.

Vor zwei Jahren wurde von R. Kuhn<sup>29)</sup> erkannt, daß es verschiedene Typen stärke-spaltender Fermente gibt; er nannte die Pankreas-Amylase  $\alpha$ - und die Malz-Amylase  $\beta$ -Amylase; nur letztere ist imstande, die Amylobiose in Maltose umzuwandeln<sup>30)</sup>, wozu auch die Speichel-Amylase nicht befähigt ist. Durch Kombination von Pankreas- und Malz-Amylase läßt sich nun ein Ferment-System schaffen<sup>31)</sup>, das ohne die Beteiligung eines maltatischen Fermentes eine quantitative Verzuckerung der Stärke in Glucose bewirkt; die Maltose kann also nicht auf dem amylytischen Abba Wege der Stärke liegen, ja, Maltose-Bindungen können im Molekül der Stärke überhaupt nicht vorhanden sein. Da sich Glucose nun auch durch die Vereinigung von Pankreas- und Speichel-Amylase erhalten läßt, und die Speichel-Amylase den  $\beta$ -Amylasen nicht zuzurechnen ist, muß sie einem dritten Typus von Amylasen zugezählt werden, so daß der tierische Organismus über zwei verschiedene stärke-spaltende Fermente im Speichel und Bauchspeichel verfügt<sup>32)</sup>.

Einem dritten Wege der Stärke-Fermentation begegnen wir bei der Einwirkung einer durch Alkohol-Behandlung modifizierten Malz-Amylase: sie wandelt das Amylopektin in ein reduzierendes Trisaccharid, eine Glucomaltose, um<sup>33)</sup>. Dasselbe Umwandlungsprodukt gewinnt man aus Stärke bei

<sup>22)</sup> J. C. Irvine und J. M. A. Black, Soc. 129, 862 [1926]; C. I. A. Cooper, W. N. Haworth und St. Peat, Soc. 129, 876 [1926].

<sup>23)</sup> Die mögliche, von Irvine bevorzugte Formulierung der Maltose mit  $\gamma$ -Glucose-Teil, als  $\alpha$ -5-Glucosido-glucose (1.4) lassen wir hier außer Betracht.

<sup>24)</sup> H. Pringsheim und A. Beiser, Bio. Z. 148, 336 [1924].

<sup>25)</sup> K. Sjöberg, B. 57, 1251 [1924].

<sup>26)</sup> H. Pringsheim und W. Fuchs, B. 56, 1762 [1923].

<sup>27)</sup> H. Pringsheim und G. Otto, Bio. Z. 173, 399 [1926].

<sup>28)</sup> H. Pringsheim und M. Winter, Bio. Z. (im Druck).

<sup>29)</sup> R. Kuhn, B. 57, 1965 [1924]; A. 443, 1 [1925].

<sup>30)</sup> H. Pringsheim und J. Leibowitz, B. 57, 884 [1924], 59, 991 [1926].

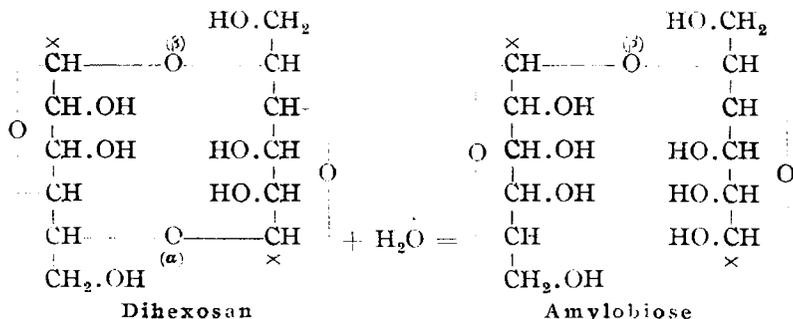
<sup>31)</sup> H. Pringsheim und J. Leibowitz, B. 58, 1262 [1925].

<sup>32)</sup> H. Pringsheim und J. Leibowitz, B. 59, 991 [1926].

<sup>33)</sup> A. R. Ling und D. R. Nanji, Soc. 123, 2666 [1923], 127, 629 [1925].

70° durch das technische Enzym „Biolase“ von bakterieller Herkunft, welches bei niedriger Temperatur allein Glucose zu bilden imstande ist<sup>34)</sup>. Die spezifische Natur der Fermente läßt sie als Gruppen-Reagenzien besonders wertvoll erscheinen. Daß Glykogen und Flechten-Stärke denselben amylytischen Abbau erleiden, ist nur die konsequente Folge ihrer Identität mit den beiden Stärke-Bestandteilen.

Wichtiger war es, niedrigmolekulare Kohlenhydrate aufzufinden, die konstitutionell und konfigurativ für den Angriff der Amylasen geeignet sind. In vollem Umfange ist das der Fall bei den Hexosanen, die in Gegenwart von Hefe-Komplement sowohl durch Pankreas- wie durch Malz-Amylase quantitativ in Maltose umgewandelt werden. Da sich diese Ringzucker durch Erhitzen der Stärke-Bestandteile in Glycerin wie auch als Restkörper gewinnen lassen, kann geschlossen werden, daß der Weg der Stärke-Fermentation zu Maltose immer über das Di- und Trihexosan geht. Die Amylobi- und Amylotriose, welche durch einseitige Hydrolyse aus Di- und Trihexosan und aus Stärke-Amylose und Amylopektin hervorgehen, sind, wie wir sahen, nur durch Malz- und nicht mehr durch Pankreas-Amylase spaltbar. In ganz analoger Weise versagen sie bei der Glykolyse, bei der nach den neuesten Untersuchungen Meyerhofs Amylotriose aus Glykogen als Exkret entsteht. Dagegen stellte derselbe Forscher fest<sup>35)</sup>, daß außer Stärke und Glykogen (und Zymohexose-Phosphorsäure) nur die von uns gelieferten Hexosane der Umwandlung in Milchsäure durch das isolierte Muskel-Ferment zugänglich waren. Interessanterweise kann man also den Schnitt verfolgen, der durch die Anlagerung eines Moleküls Wasser in die Struktur der Hexosane gelegt wird, um sie für Pankreas-Amylase und glykolytisches Ferment unangreifbar zu machen. An der nach unseren Berechnungen<sup>36)</sup> wahrscheinlichsten Struktur des Dihexosans aus zwei gleichen  $\gamma$ -Glucose-Resten, in die sich für das Trihexosan ein dritter einschleibt, läßt sich diese Umwandlung im Anschluß an die neue Maltose-Formel am besten auf folgende Weise formulieren:



Die Spannweite der Sauerstoff-Brücke (1.4) ist willkürlich angenommen.

Man sieht, wie bei der Hydrolyse eine Erweiterung des Sauerstoff-Ringes im Glucosido-Teil der Amylobiose zum amylenoxydischen Lactol-Ring, der

<sup>34)</sup> H. Pringsheim und E. Schapiro, B. 59, 996 [1926].

<sup>35)</sup> O. Meyerhof, Naturwiss. 14, 196 [1926].

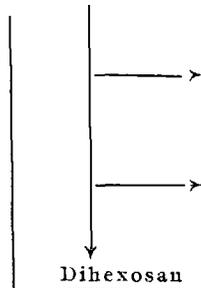
<sup>36)</sup> H. Pringsheim und J. Leibowitz, B. 58, 2808 [1925]; C. S. Hudson, H. Pringsheim und J. Leibowitz, Am. Soc. 48, 288 [1926].

nach neuesten Forschungen<sup>37)</sup> in normalen Glucose-Derivaten angenommen wird, nach Freigabe des im Dihexosan durch die interglucosidische Sauerstoff-Brücke besetzten fünften C-Atoms eintritt.

### Stärke

#### Chemischer Abbau

#### Amylose (Flechten-Stärke)



#### Amylobiose

Durch  
Hydrolyse

Glucose

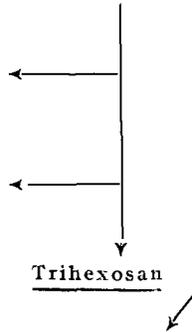
Durch  
Brom-Acetylyse

Maltose

Durch  
Hitze-Abbau

Durch  
kalte konz. Salzsäure

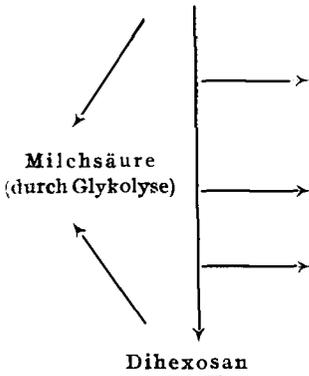
#### Amylopektin (Glykogen)



#### Amylotriose

#### Ferment-Abbau

#### Amylose



#### Dihexosan

Durch Amylasen  
+ Hefe-Komplement

100% Maltose

Durch Kombination  
verschied. Amylasen

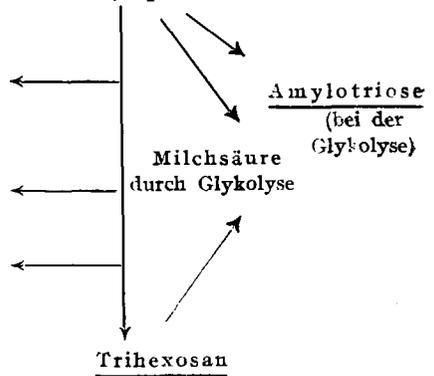
100% Glucose

Durch Biolase

Gluco-maltose

Durch Amylasen  
als Restkörper

#### Amylopektin



#### Trihexosan

Ganz andersartig als die geschilderten Abbau-Reaktionen verläuft die Molekül-Verkleinerung, welche die aus der Stärke durch einen bakteriellen Abbau gewinnbaren Polyamylosen beim Acetylieren zeigen<sup>38)</sup>. Zwei dieser nicht-reduzierenden Polyosen, die Tetra- und die  $\alpha$ -Hexaamylose, gehen dabei in die Diamylose, die  $\beta$ -Hexaamylose in die Triamylose<sup>39)</sup> über,

<sup>37)</sup> W. Charlton, W. N. Haworth und St. Peat, Soc. **129**, 89 [1926]; E. I. Hirst, Soc. **129**, 350 [1926].

<sup>38)</sup> H. Pringsheim und A. Langhans, B. **45**, 2533 [1912]; H. Pringsheim und F. Eissler, B. **46**, 2959 [1913].

<sup>39)</sup> H. Pringsheim und J. Leibowitz, B. **59**, 2058 [1926].

ohne daß dabei Wasser-Anlagerung oder eine strukturelle Veränderung im Molekül der „Grundkörper“ Di- und Triamylose stattfindet. Wir gelangen so zu zwei Reihen von Polyamylosen: der  $\alpha$ -Reihe — Di-, Tetra- und  $\alpha$ -Hexaamylose — und der  $\beta$ -Reihe — Tri- und  $\beta$ -Hexaamylose —, von denen die erstere nähere Verwandtschaft zur Inhalts- und die zweite engere Beziehung zur Hüllsubstanz der Stärke zeigt. Besonders ausgeprägt ist diese Stärke-Ähnlichkeit bei der Jodreaktion und zwar nicht nur in den respektiven Jodfärbungen, blau und braunrot, sondern auch in der Aufnahme von ionisiertem neben atomarem Halogen, auch Brom<sup>40)</sup>. Die Verwandtschaft mit den Hexosanen tritt dadurch zutage, daß in der Diamylose noch ein und in der Triamylose noch zwei des für die Hexosane charakteristischen  $\gamma$ -Glucose-Restes vorhanden sind<sup>41)</sup>. Auf die Schlüsse, die aus der komplexen Natur der Polyamylosen gezogen werden, kommen wir noch zurück.

### B. Aufbau.

a) Molekularsynthesen: In sehr konzentrierter Lösung kann man Zucker durch biologische Katalysatoren bei wochenlangem Stehen zur Selbstkondensation bringen, die jedoch beim Verdünnen rückläufig wird. So bilden sich aus Glucose durch  $\alpha$ -glucosidische Hefe-Fermente zwei Disaccharide: Maltose und Revertose und durch Emulsin, wie durch manchen Hefen eigentümliche  $\beta$ -glucosidische Enzyme Gentiobiose und Cellobiose<sup>42)</sup>. Diese vom theoretischen Standpunkt interessanten Reversions-Synthesen dürften im natürlichen Geschehen infolge mangelnder Konzentrations-Bedingungen keine Rolle spielen.

Anders liegen die Umstände bei einer Art von Synthesen, die unabhängig vom Gleichgewichts-Zustand und von der Zeitdauer sind, und die auf reaktionsfähige Spaltstücke enzymatischer Umsetzungen zurückgeführt werden müssen. Auf diese Weise erklären wir nämlich die Bildung des gleichen Disaccharids, der Maltose, aus den zwei Disacchariden, Dihexosan und Amylobiose, von denen die letztere ja aus der ersteren durch normale Hydrolyse hervorgeht, wie aus den beiden Trisacchariden, Trihexosan und Amylotriose. Immer entsteht aus dem  $\gamma$ -Glucose-Rest, der diesen vier Zuckern eigentümlich ist, ein reaktionsbereites Bruchstück, das mit dem in der Amylobiose und -triose zum Teil schon vorhandenen oder im anderen Falle unter Umlagerung aus ihm hervorgehenden Glucosido-Rest Kondensation zur Maltose erleidet, wie man das am besten im Sinne des Schemas auf S. 3015 formuliert<sup>43)</sup>.

Auch die Synthese der Cellobiose aus dem Licho- oder Cellosan auf chemischem oder fermentativem Wege muß analog erklärt werden.

b) Über-molekulare Synthesen: Vor 13 Jahren wurde erkannt, daß die Polyamylosen eine besondere Klasse organischer Stoffe darstellen, die trotz mancher den gewöhnlichen Zucker-Arten eigentümlichen Eigenschaften,

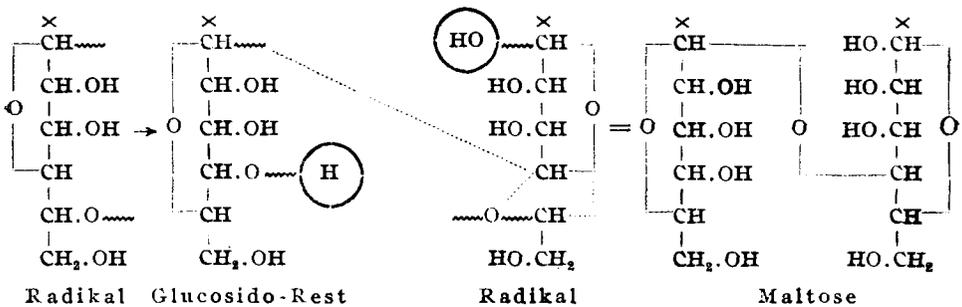
<sup>40)</sup> H. Pringsheim und A. Steingroever, B. 57, 1579 [1924].

<sup>41)</sup> siehe Fußnote 36.

<sup>42)</sup> Croft Hill, Soc. 73, 634 [1898], 83, 578 [1903]; E. Bourquelot, H. Herissey und J. Coirret, C. r. 157, 732 [1913]; Bourquelot und M. Bridel, C. r. 168, 1016 [1913]; Bourquelot und M. Bridel, C. r. 168, 1016 [1919]; H. Pringsheim und J. Leibowitz, B. 57, 1576 [1924]; H. Pringsheim, J. Bondi und J. Leibowitz, B. 59, 1983 [1926].

<sup>43)</sup> siehe Fußnote 21.

wie z. B. gute Krystallisierbarkeit, den hochmolekularen Polysacchariden in Bezug auf die Art ihres Abbaues an die Seite zu stellen sind: denn nicht intermolekulare Saccharid-Bindungen halten 2 Moleküle Diamylose in der Tetraamylose und 3 in der  $\alpha$ -Hexaamylose zusammen, sondern über-molekulare Kräfte verfestigen den „Grundkörper“ Diamylose zu einem di- oder trimeren Produkt. Diese Anschauung vom Aufbau der Polyamylosen wurde zugleich auf die Stärke übertragen<sup>44)</sup>, und sie ist durch ihre Anwendung auf das Inulin<sup>45)</sup> und die Cellulose zum Grundpfeiler der modernen Polysaccharid-Chemie geworden; das Wesentliche an ihr ist die Anschauung von der mosaikartigen Wiederkehr relativ kleiner, aus einer geringen Zahl von Monose-Resten bestehender Struktur-Elemente im hochmolekularen oder komplexen Polysaccharid. Die Voraussetzung für eine solche Auffassung muß sein, daß die Bau-Elemente, wo sie zu isolieren sind, auch die Neigung haben, den Aufbauweg zu den zugehörigen Naturstoffen wieder zu beschreiten, sich zu reassoziieren. Diese Tendenz besteht nun bei der Diamylose in ausgesprochenem Maße: schon beim Befeuchten mit Wasser lagert sie sich in die  $\alpha$ -Hexaamylose um, wie neuestens wieder scharf begründet wurde<sup>46)</sup>. Auch die Eigenart der Polyamylosen, beim Siedepunkt ihrer wäßrigen Lösungen in den kolloiden Lösungszustand überzugehen, rückt sie in die Nähe der hochmolekularen Naturstoffe.



Die Spannweite der Sauerstoff-Brücke (1.4) ist willkürlich angenommen.

Bei manchen Polysacchariden genügt die Besetzung der Hydroxyle durch den Acetyl-Rest, um sie in Derivate umzuwandeln, die in organischen Lösungsmitteln molekular dispergieren; der erste bekannt gegebene Fall war der des Inulins<sup>47)</sup>; aber bei der Entfernung der Acetyl-Reste tritt die Neigung zur Reassoziierung mit solcher Kraft in Erscheinung, daß der Grundkörper des Inulins nicht zu fassen ist, sondern dieses selbst zurückgebildet wird. So verhalten sich auch das Lichenin, die Cellulose und ein Umlagerungsprodukt der Cellulose, dessen Acetat zu einem Disaccharid-anhydrid dispergierbar ist<sup>48)</sup>.

<sup>44)</sup> siehe Fußnote 38.

<sup>45)</sup> H. Pringsheim und A. Aronowski, B. 54, 1281 [1921], 55, 1409, 1414 [1922]; H. Pringsheim und M. Lassmann, B. 55, 1409 [1922]; H. Pringsheim und G. Kohn, H. 133, 80 [1924]; H. Pringsheim und R. Perewosky, H. 153, 138 [1926].

<sup>46)</sup> siehe Fußnote 39 und 42. <sup>47)</sup> siehe Fußnote 44.

<sup>48)</sup> M. Bergmann und E. Kuehe, A. 445, 1 [1925].

Diese Schwierigkeit läßt sich nun überwinden, wenn man die desassoziierenden Kräfte durch eine Erhitzungs-Operation unterstützt. So gelangt man, wie wir sahen, zum Lichosan und Cellosan, zwei nahe verwandten Glucose-anhydriden, die mit der ausgesprochenen Fähigkeit zur Molekularaggregation begabt sind; beim Stehen in wäßriger Lösung geht das Lichosan in Lichenin vom bekannten Röntgen-Diagramm über, während sich das Cellosan zu einem festen Körper ballt, der in Bezug auf seine Löslichkeit in Kupfer-ammin-Lösung und Wiederausfällbarkeit durch Säuren die Eigenschaften der Cellulose zeigt. Der enge Zusammenhang zwischen Lichenin und Lichosan, Cellulose und Cellosan geht besonders auch daraus hervor, daß den Bau-Elementen der komplexen Polysaccharide die Spaltbarkeit durch die spezifischen Fermente erhalten geblieben ist. Aus diesen Gründen haben wir Lichosan und Cellosan für die Elementarkörper von Lichenin und Cellulose erklärt: wir sind zu der Auffassung gekommen, daß diese beiden komplexen Polysaccharide assoziierte Glucose-anhydride darstellen. Durch die Isolierung des Cellosans wird dieselbe von Heß<sup>49)</sup> aus den Drehwert-Kurven der Cellulose in Kupfer-ammin-Lösungen abgeleitete und nachträglich<sup>50)</sup> durch die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts der von ihm krystallinisch gewonnenen Acetyl-cellulose<sup>51)</sup> bestätigte Theorie auf eine feste experimentelle Grundlage gestellt.

Polyamylosen								
α-Reihe				β-Reihe				
	Zucker in Wasser (°)	Tri- acetate in Eisessig (°)	Di- methylo- körper i. Alkohol (°)		Zucker in Wasser (°)	Di- methylo- körper i. Alkohol (°)		
Diamylose . . . .	+136.5	+101.5	+143.5	Triamylose ..	+151	+138		
Tetraamylose ..	+138.5	+115.8(?)	+148	β-Hexaamylose	+157	+143		
α-Hexaamylose	+132	+96	+148					

Inulin		Lichenin		Cellulose		Stärke	
	Wasser (°)	Liche- nin (°)	Licho- san (°)	Cellu- lose (°)	Cello- san (°)	Amylose (°)	Amylo- pektin (°)
Inulin ..	-35	0	0	0(HCl)	0	+189	+196
Inulan ..	-35	+37	+37	-10	-11	Dihexosan	Trihexosan
		Pyridin(95-proz.)	+95		-14	+155	+165
		Acetate in	-20	-20	-22	-22	
		Chloroform				Wasser	

Begründung für die reine Desassoziierung durch Acetylierung bei den Polyamylosen oder durch Wärme-Zufuhr beim Lichenin und der Cellulose, wie auch im noch unerwähnten Falle des Inulins, welches durch Erhitzen in Glycerin zu einer dem Inulan entsprechenden Molekulargröße des Inulin-

<sup>49)</sup> K. Heß, W. Weltzien und E. Messmer, A. **435**, 1 [1924].

<sup>50)</sup> K. Heß und G. Schultze, A. **448**, 99 [1926].

<sup>51)</sup> K. Heß und G. Schultze, Naturwiss. **13**, 1005 [1925]; A. **444**, 284 [1925].

acetates desaggregiert wird<sup>52)</sup>, unter Wahrung der ursprünglichen Struktur-Molekel, finden wir in der Beibehaltung der gleichen spezifischen Drehung, über die die voranstehende Tabelle Auskunft gibt.

Eine Änderung der Struktur, gleichgültig ob es sich um eine molekulare Umlagerung oder eine Veränderung in der Größe des Moleküls handelt, ist nur unter gleichzeitiger Änderung in der spezifischen Drehung möglich. Gerade in der Zucker-Gruppe ist die Beziehung zwischen Konstitution und Konfiguration einerseits und den Drehwerten andererseits eine so enge, daß nach den von Hudson<sup>53)</sup> aufgestellten Regeln die Möglichkeit der mathematischen Vorausberechnung gegeben ist.

Im Gegensatz zu der durch Reassoziatio n geglückten über-molekularen Synthese des Inulins, Lichenins und der Cellulose ist dieses Ziel bei der Stärke noch nicht erreichbar gewesen. Die „Elementarkörper“ der Stärke-Bestandteile waren bisher nicht zu gewinnen; die durch Erhitzen in Glycerin und auf fermentativem Wege gewinnbaren Hexosane zeigen von den Stärke-Bestandteilen ganz verschiedene Drehwerte, demzufolge muß auch ihre Konstitution verschieden von der der Bau-Elemente des Stärke-Moleküls sein. In konsequentem Zusammenhange damit steht, daß sie die Fähigkeit zur Reassoziatio n verloren haben und sich auch fermentchemisch anders als die Stärke verhalten, da sie nur in Gegenwart des Komplementes der Amylasen gespalten werden. Ob die Umlagerung der Stärke-Elementarkörper in die Hexosane zwangsläufig mit der Ablösung aus dem hochmolekularen Zustande durch Desaggregation verbunden ist, oder ob sie z. B. bei der Amylol yse durch besondere Fermente verursacht wird, kann heute nicht entschieden werden. Die Tatsache, daß sich die Stärke bisher nicht ohne Konstitutions-Änderung hat desaggregieren lassen, beweist noch keineswegs die Unbeständigkeit der Stärke-Grundelemente.

Die Voraussetzung für den Aufbau der Stärke in der Natur ist offenbar die Bildung einer labilen Glucose-Form, die bei der Assimilation der Kohlensäure direkt, jedenfalls ohne den Umweg über normale Glucose (oder gar Maltose), entsteht. Deutlicher werden die Beziehungen beim Aufbau des Glykogens, welches aus dem Blutzucker gebildet wird<sup>54)</sup>, der seinerseits aus den stabilen Monosen Glucose, Fructose, Mannose und Galaktose, denen man infolge ihrer Vergärbarkeit durch Hefe den Namen „Zymo-hexosen“ gegeben hat, unter gleichzeitiger Phosphorylierung in indirekter Abhängigkeit von der Mitwirkung des Insulins hervorgeht.

### C. Schlußfolgerungen.

Die Grundidee der von uns verfochtenen „Polymerisations-Theorie“ für den Aufbau hochmolekularer Polysaccharide ist die Vorstellung von der mosaik-artigen Aneinanderreihung von Bau-Elementen aus eng begrenzten Struktur-Molekeln; wir nehmen an, daß diese Struktur-Molekeln in dem Sinne die Molekulargröße der Polysaccharide darstellen, daß die Atome in ihnen durch Hauptvalenzen verbunden sind, während die Assoziatio n zum

<sup>52)</sup> siehe Fußnote 44.

<sup>53)</sup> C. S. Hudson, *Am. Soc.* **31/48** [1909—1926]; vergl. Pringsheim-Ieibowitz, *Zucker-Chemie* (Leipzig, 1925), S. 146.

<sup>54)</sup> H. Pringsheim, *Bio. Z.* **156**, 109 [1925].

kolloidalen Zustand, sei es in Lösung oder in fester Form, durch „Molekularvalenzen“ erfolgt, die an der Natur der Elementarkörper (in chemischem Sinne) nichts ändert. Die Wirkung dieser Molekularvalenzen, welche in kolloidalem Zustande der Teilchen-Verkleinerung einen Widerstand ganz verschiedener Größenordnung entgegensetzen, kann in manchen Fällen schon durch ein Lösungsmittel aufgehoben werden, so daß Molekulardispersion erfolgt; sie können dieser Ablösung in die Elementar-Bausteine aber auch größeren Widerstand entgegensetzen, so daß eine entsprechende Teilchen-Verkleinerung erst nach Einführung von neuen Gruppen, z. B. Essigsäureresten, in die „Molate“ der Kolloide möglich ist. In manchen Fällen wirkt Hitze desassoziierend, z. B. beim Lichenin und der Cellulose, in anderen veranlaßt gerade Temperatur-Steigerung, wie bei den Polyamylosen, den Übergang aus dem dispersen in den kolloiden Lösungszustand. Die Wirkungsweise der Molekularvalenzen muß also von der Konstitution der Bauelemente hochmolekularer komplexer Naturstoffe abhängig sein. Das ist das Einzige, was wir z. Zt. über diese Kräfte aussagen können; die Gesetze, welche sie beherrschen, sind uns unbekannt. Doch ist eine physikalisch einwandfreie Definition des anerkannten Begriffs „Hauptvalenz“ auch noch nicht gegeben worden. Ein Kriterium zur Unterscheidung der beiden Valenzbegriffe läßt sich wenigstens für hochmolekulare Stoffe mit Asymmetrie-Zentren, die als Naturstoffe, wie die Polysaccharide, die Eiweißstoffe und ihnen verwandte Substanzen, die wichtigsten sind, vorschlagen: Danach wären Hauptvalenzen diejenigen Valenzen, deren Verschiebung eine Veränderung der optischen Aktivität mit sich bringt, während die über-molekulare Aggregation durch Molekularvalenzen sich ohne Veränderung des Drehwertes verstärken oder abschwächen läßt.

Nach dem Gesagten läßt sich eine Definition der Kolloidchemie organischer Stoffe im Gegensatz zur reinen organischen Chemie — natürlich ohne die im Naturgeschehen ja nie obwaltende scharfe Trennung — versuchen: Kolloidchemische Vorgänge sind durch Wirkungsänderung von Molekularvalenzen veranlaßte Reaktionen, die ohne strukturelle Veränderung vor sich gehen; rein organisch-chemische Reaktionen setzen durch Hauptvalenz-Verschiebungen bedingte strukturchemische Änderungen am Molekül voraus. Die Molekularvalenzen lassen sich einem elastischen Bande vergleichen, das gespannt werden kann und dann wieder zusammenschnellt, die Strukturvalenzen einem starren Band, das zerrissen und neu geknüpft wird.

Berlin, den 3. September 1926.

---