

Drehungsvermögen in Äther: $[\alpha]_D^{24} = -(100 \times 0.55^0) : (4 \times 1.492) = -9.2^0$.
 „ „ Benzol: $[\alpha]_D^{24} = -(100 \times 0.75^0) : (4 \times 1.912) = -9.8^0$.

Zum Schluß danken wir dem Ungarischen Naturwissenschaftlichen Landesfonds für die Unterstützung unserer Versuche.

311. Hans Pringsheim und Otto Gerngroß: Über den Einfluß der Desaggregation auf die Eigenfluoreszenz komplexer Naturstoffe.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität u. d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. Juli 1928.)

Es ist bekannt, daß sehr viele Stoffe, darunter auch komplexe Naturstoffe, wie Cellulose und ihre Derivate¹⁾, ferner Proteine und ihre Derivate²⁾ eine starke Eigenfluoreszenz zeigen, besonders wenn man sie mit filtriertem, der sichtbaren Strahlen beraubtem, ultraviolettem Licht beleuchtet, wie es in bequemer Form von der Hanauer Analysen-Quarzlampe dargeboten wird, welche ein fast monochromatisches Licht der Wellenlänge 366 $\mu\mu$ liefert.

Mit Studien über die Desaggregation einerseits von Polysacchariden (P.), andererseits von Proteinen (G.) beschäftigt, kamen wir darauf, die Eigenfluoreszenz der Naturstoffe und ihrer Desaggregate zu vergleichen. Dabei beobachtete zuerst Hr. C. Lamm, daß bei einigen Polysacchariden, resp. deren Derivaten, die Verkleinerung des Ballungszustandes mit einem Anstieg der Fluoreszenz einherging. Daraufhin wurden weitere Polysaccharide in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Bei Gelatine ließ sich die fortschreitende Desaggregation geradezu stufenweise durch das Anwachsen der Fluoreszenz verfolgen. Die Unterschiede im Intensitätsgrade der Eigenfluoreszenz waren so deutlich, daß sie durch den bloßen Augenschein mit Sicherheit festgestellt werden konnten.

Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß die verschiedenen Präparate bei den Polysaccharid-Pulvern serienweise nebeneinander auf nicht fluoreszierenden Tontellern zum Zwecke des Vergleichs dem filtrierten Ultraviolett-Licht ausgesetzt und beobachtet wurden. Bei den Gelatine-Präparaten brachten wir gleichprozentige Lösungen — in Glasröhren eingeschmolzen —, bzw. daraus auf Glasplatten erzeugte Filme etwa gleicher Dicke zur Beobachtung.

Wir geben in den beiden Tabellen auf S. 2010 und 2011 die Ergebnisse unserer Versuche.

Es wäre vielleicht zu erwägen, ob nicht die Zunahme der Eigenfluoreszenz bei zwangsweiser Verkleinerung des Ballungszustandes im Zusammenhang mit einem Freiwerden von Partialvalenzen zu betrachten ist.

¹⁾ S. J. Lewis, Journ. Soc. Dyers Colourists **34**, 167 [1918], **37**, 200 [1921], **38**, 68, 99 [1922], **40**, 29, 111 [1924]; H. Kirmreuther, E. Schlumberger und W. Nippe, Papierfabrikant **24**, 101 [1926].

²⁾ O. Gerngroß und M. Schulz, Chem.-Ztg. **1927**, 501.

I. Polysaccharide.

- a) Lichenin — Aggregiertes Lichosan +, Lichosan + +,
 b) Cellulose — Cellulose-Abbauprodukt + + +,
 c) Glykogen — Desaggregiertes Glykogen + +,
 d) Amylopektin — Desaggregiertes Amylopektin + +,
 e) Stärke-Amylose +, Desaggregierte Amylose + + +,
 f) Inulin +, Desaggregiertes Inulin + + +,
 g) Inulin-acetat +, Desaggregiertes Inulin-acetat + + +.

a) Das Lichenin war nach K. Hess und H. Friese, A. **455**, 180 [1927], zuerst durch Chlor-Bleiche, dann nach der Soda- und nach der Kupfer-ammin-Methode gereinigt. α_D^{19} in 2-n. NaOH = +8°, in Kupfer-ammin-Lösung $\alpha_{435}^{19} = -2.35^\circ$ in der bei Hess angegebenen Mischung von Kupferhydroxyd, Ammoniak und Natronlauge. Das Lichosan wurde durch Hitze-Desaggregation von Lichenin in Glycerin gewonnen; vergl. H. Pringsheim, W. Knoll und E. Kasten, B. **58**, 2315 [1925], H. Pringsheim und O. Routala, A. **450**, 255 [1926]. Das aggregierte Lichosan kam in zwei Präparaten zur Anwendung. Das eine war in verdünnter Lösung ohne Gallertbildung, das andere in konz. Lösung unter Gallertbildung gealtert; vergl. H. Pringsheim und H. Braun, A. **460**, 42 [1928].

b) Die Cellulose war entfettete Watte; wegen des Abbauproduktes vergl. H. Pringsheim, E. Kasten, E. Schapiro, B. **61**, 2019 [1928].

c) Das Glykogen stammte aus Miesmuscheln und war bis zur spez. Drehung von $\alpha_D^{19} = +19.4^\circ$ gereinigt. Wegen des Abbauproduktes, dem die Trisaccharid-Stufe zukommt, vergl. H. Pringsheim und G. Will, B. **61**, 2011 [1928].

d) Das Amylopektin wurde aus Kartoffel-Stärke gewonnen; vergl. H. Pringsheim und K. Wolfsohn, B. **57**, 887 [1924]. Für die Darstellung seines Abbauproduktes wurde sein Acetat von Fr. G. Will in der 20-fachen Menge Naphthalin 20 Min. im Bombenrohr bei 285° im Ölbad erhitzt und dann verseift.

e) Die Stärke-Amylose wurde aus Kartoffel-Stärke dargestellt. Ihr Abbauprodukt gewann Hr. Dr. A. Steingroever in einer dem Glykogen-Abbau analogen Reaktionsfolge.

f) vergl. H. Pringsheim und J. Reilly, B. **61**, 2018 [1928].

g) Das Inulin-acetat wurde durch Acetylieren von Inulin dargestellt und im rotierenden Autoklaven in Naphthalin bei 290° desaggregiert; vergl. H. Pringsheim und J. Fellner, A. **462**, 231 [1928].

Die elektroosmotisch gereinigte Gelatine, welche einen Aschen-Gehalt von 0.13 % hatte, wurde, nachdem ihr isoelektrischer Punkt nephelometrisch³⁾ bei p_H 5.05 festgestellt war, genau bei dieser aktuellen Acidität in ausgekochten Jenaer Glasgeräten auf dem Wasserbade bei 100° unter Rückflußkühlung bzw. in geschlossenen Jenaer Glasrohren bei den in Kolumne I der Tabelle II angegebenen Temperaturen in siedenden Heizflüssigkeiten erhitzt. Sämtliche Präparate waren so weit desaggregiert, daß sie in 25- bzw. 10-proz. Lösungen nicht mehr gelatinierten. Man sieht ferner, daß die Mutarotation⁴⁾ (Differenz der optischen Drehung bei 15° und 35°) auf einen sehr geringen Wert gesunken ist. Trotz dieser Änderungen der Eigenschaften der Gelatine infolge der energischen Vorbehandlung sind die einen hauptvalenz-chemischen Abbau anzeigenden

³⁾ O. Gerngroß, Kolloid-Ztschr. **40**, 283 [1926].

⁴⁾ C. R. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 135 [1919]; Ind. Engin. Chem. **12**, 878 [1920].

II. Gelatine.

| Vorbehandlung der isoelekt. Gelatine ($p_H = 5.05$) | Formol-Titration 20 cem 3-proz. Lsg. verbrauchten cem $\frac{1}{15}$ Ba(OH) ₂ van-Slyke-Zahl 1 cem 3-proz. Lsg. (θ , 760 mm) cem N ₂ Viscosität bei 40° 25 cem 3-proz. Lsg. Ostwald- Viscosimeter Mutarcation 3-proz. Lsg. 1-dm-Rohr Drehung in Ventzke-Graden | | | | Fluorescenz | | | |
|--|--|------|------|----------------------|---------------|--------------|-----------------------------|--------------|
| | | | | | Gelatine-Film | | 10-proz. Gelatine-Lösung | |
| | | | | | Farbe | Intensität | Farbe | Intensität |
| Nicht vorbehandelt | 1.13 | 0.74 | 1.85 | 12.40 V ⁰ | violett | sehr schwach | bläulich | sehr schwach |
| 25-proz.Lsg. 72Std. auf siedend. Was- serbad | 1.15 | 0.65 | 1.22 | | weißlich | × | | |
| 25-proz.Lsg. 75Std. auf siedend. Was- serbad | 1.20 | 0.74 | 1.16 | 3.52 V ⁰ | weißlich | × | | |
| 25-proz. Lsg. 336 Std. auf siedend. Wasserbad. | 1.40 | 0.93 | 1.08 | 0.34 V ⁰ | weißlich | × × | hell opal | × × × |
| 25-proz.Lsg. 72Std. bei 111° (siedend. Toluol) | | | | 1.3 V ⁰ | violett | × × × | opalblau | × × |
| 25-proz.Lsg. 48Std. bei 121° (siedend. Perchlor-äthylen) | 1.30-1.4 | 1.09 | 1.07 | 0.7 V ⁰ | weißlich | × × × | | |
| 10-proz.Lsg. 11Std. bei 120° | | | | | | | opalblau leucht. | × × × × |
| 25-proz. Lsg. 8Std. auf siedend. Was- serbad bei p_H 1,8 | 2.6 | 1.3 | | -0.45 V ⁰ | | | opalblau | × × × |

Formol- und van-Slyke-Zahlen nur ganz unwesentlich gestiegen. Hingegen zeigt der in der letzten Reihe der Tab. II angegebene Versuch, bei dem die Gelatine bei schwach saurer Reaktion (p_H 1,8) nur 8 Std. auf siedendem Wasserbade erhitzt war, die zu erwartende, durch Lösung von Peptid-Bindungen gekennzeichnete Hydrolyse.

Den HHrn. Dr. Curt Lamm, Dipl.-Ing. H. Hübner und Dipl.-Ing. Graf O. Triangi sind wir für ihre Hilfeleistung bei den Versuchen zu Dank verpflichtet.

312. Hans Pringsheim und Gerti Will: Über die Konstitution des Glykogens. (Beiträge zur Chemie der Stärke, XXI. ¹⁾).

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

(Eingegangen am 15. August 1928.)

Bisher hat sich eine energische Desaggregation der Stärke und des Glykogens bis zur Isolierung der Bauelemente dieser Polysaccharide nicht erreichen lassen. Die labile Natur dieser Träger der konstitutionellen Eigenarten der genannten pflanzlichen und tierischen Kohlehydrat-Reservestoffe, die zur Erklärung ihrer vielseitigen chemischen und fermentativen

¹⁾ 20. Mitteilung: H. Pringsheim und P. Meyersohn, B. 60, 1709 [1927].