

**160. J. Reilly, H. Pringsheim und P. P. Donovan:
Über Glykogen (Beiträge zur Chemie der Stärke, XXIII. Mittel.)¹⁾.**

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Cork u. Berlin.]

(Eingegangen am 27. März 1930.)

Im Anschluß an unsere Untersuchungen²⁾ über die Molekulargröße und Desaggregation des Inulins in geschmolzenem Acetamid untersuchten wir das Verhalten des Glykogens unter analogen Bedingungen.

Nach Schmid³⁾ zeigt das Glykogen in flüssigem Ammoniak annähernd die Molekulargröße eines Hexose-anhydrids. In Konzentrationen von etwa 0.7% fanden wir auch bei der Kryoskopie in Acetamid einen Molekularumfang des Glykogens, der in sehr guter Übereinstimmung mit $1 \times C_6H_{10}O_5$ steht. Mit steigenden Konzentrationen geht eine Assoziation parallel, so daß in den Grenzen von 1.38—1.62% der doppelte Molekularumfang gefunden wurde. Auch das Verhalten des aus dem Acetamid mit Alkohol wieder ausgefallenen Glykogesans entsprach ganz dem des auf gleiche Weise aus dem Inulin gewonnenen Inulans: es zeigte die unveränderte elementare Zusammensetzung, die dem Glykogen entsprechende spezif. Drehung in Wasser und die Neigung, sowohl in wäßriger Lösung, als auch im festen Zustande durch Ballung seine Teilchengröße, gemessen durch die Kryoskopie in Wasser, so zu vermehren, daß schließlich der kolloid-disperse Zustand des ursprünglichen Glykogens wieder zurückgewonnen wurde. Das Bestreben des Glykogesans zur Reassoziatation ist größer als das des Inulans, was zur Folge hat, daß man bei dem aus Acetamid zurückgewonnenen Produkte nicht mehr den kleinsten, im Acetamid erreichbaren Verteilungszustand erfassen kann. Die Reinigungsoperationen bis zur Ausführung der Kryoskopie in Wasser erfordern naturgemäß eine gewisse, nicht über ein Mindestmaß verkürzbare Zeit. In unseren Versuchen beobachteten wir hier nach einem Tage bestenfalls eine Molekulargröße von 250, die in einem Falle nach dem Lagern im luft-trocknen Zustande nach 1 Woche 350—400 und nach 1 Monat etwa 600 betrug; in einem andern Falle aber war sie schon nach 3 Tagen 600, nach 1 Woche 800, nach 2 Wochen ca. 1300 und nach 3 Wochen etwa 1600 geworden.

In einer dritten Versuchsreihe zeigte das aus Acetamid zurückerhaltene Produkt schon nach 1 Woche eine kaum noch meßbare Depression. Man sieht also, daß die Neigung zur Ballung von Faktoren beeinflußt wird, die wir in den Einzelheiten noch nicht beherrschen, genau so wie das von uns schon früher bei dem aus dem Lichenin auf verschiedenen Wegen gewonnenen Lichosan beobachtet wurde⁴⁾.

Auch im Formamid löst sich das Glykogen sehr gut. Die Molekulargewichts-Bestimmungen, die wir kryoskopisch hierin ausführten, gaben noch keine zufriedenstellenden Resultate. Wir werden sie wiederholen und sind beim Studium der durch verschiedene Faktoren beeinflussten Eignung des Formamids zur Kryoskopie. Das Glykogesans aus Formamid, wieder von entsprechender Elementarzusammensetzung und Drehung, ist stärker desaggregiert als das aus Acetamid. Seine Teilchengröße in Wasser ist anfangs eine geringere, und sie hält sich auch für einige Zeit niedriger; in einem Falle

¹⁾ XXII. Mittel.: B. 62, 1352 [1929].

²⁾ H. Pringsheim, J. Reilly und P. P. Donovan, B. 62, 2378 [1929].

³⁾ L. Schmid, E. Ludwig und Käthe Pietsch, Monatsh. Chem. 49, 118 [1928].

⁴⁾ I. Mittel.: B. 58, 2135 [1925]; II. Mittel.: A. 450, 255 [1926].

kam sie tatsächlich dem idealen Verteilungszustand eines Hexose-anhydrids (gef. 185, ber. 162) sehr nahe. Aber gerade dieses ließ sich nicht wünschgemäß reproduzieren, so wie es uns auch erst kürzlich gelungen ist, das Lichosan kryoskopisch in Wasser wie in unserer ersten Mitteilung⁴⁾ über diesen Gegenstand, und zwar wiederum nur einmal, als Hexose-anhydrid anzutreffen.

Von besonderem Interesse ist nun, daß die beiden Glykogen-Präparate, das aus Acetamid und das aus Formamid, die braunrote Jodfarbe des Glykogens gaben. Hierdurch wird bestätigt, daß die Jodfärbung unabhängig vom Verteilungszustand ist, wie wir das schon früher⁵⁾ für das Glykogen angegeben hatten, das wir auf dem Umwege über das Glykogen-acetat durch Kochen mit Benzol-sulfonsäure in Chloroform-Lösung erhalten hatten.

Für unsere Versuche kamen zwei Glykogen-Präparate zur Verwendung: a) Glykogen aus Miesmuscheln von E. Merck und b) Glykogen desselben Ursprungs von dem British Drug House. Sie enthielten ca. 2% Asche, die durch 4-maliges Umfällen nur wenig herabzudrücken war. Es gelang dann aber durch Elektro-dialyse mit Platin-Elektroden zwischen Pergamentpapier-Membranen in 6 Stdn. mit einem Strom von 220 Volt die Asche bis auf 0.3% und weniger zum Verschwinden zu bringen, was für unsere Versuche von großem Vorteil war.

Beschreibung der Versuche.

a) Glykogen von E. Merck, 2.3% Asche; b) Glykogen vom British Drug House, 2% Asche. Beide Präparate wurden in Wasser gelöst und mit Alkohol ausgefällt. Dieses Reinigungsverfahren wurde 4-mal wiederholt und hinterließ 1.6% Asche. Dann unterwarfen wir die Präparate der Elektro-dialyse und gewannen sie durch Fällen mit Alkohol zurück.

4.814 mg Sbst., luft-trocken, verloren im Vakuum über P_2O_5 bei 80° 0.467 mg H_2O .
— 4.347 mg Sbst.: 7.005 mg CO_2 , 2.39 mg H_2O , unwägbare Spuren Asche, kein N.

$C_6H_{10}O_5, H_2O$. Ber. H_2O 10. Gef. H_2O 9.7.

$C_6H_{10}O_5$. Ber. C 44.4, H 6.2. Gef. C 43.95, H 6.19.

$[\alpha]_D^{20} = (15 \times 0.58^0) : (0.5 \times 0.091) = 191^0$ (Wasser).

Molekulargewichts-Bestimmungen in Acetamid.

(gereinigt durch Umkrystallisieren aus Chloroform).

	g Acetamid	g Sbst.	Konzentrat.	Depress.	Molgew.
b)	13.73	0.094	0.68 %	0.15 ⁰	165
a)	14.26	0.099	0.70 %	0.15 ⁰	168
b)	15.50	0.124	0.8 %	0.126 ⁰	230
a)	15.64	0.1345	0.86 %	0.108 ⁰	289
b)	14.30	0.1974	1.38 %	0.160 ⁰	312
a)	14.71	0.2375	1.62 %	0.180 ⁰	325

Zur Gewinnung des Glykogenes wurde das Glykogen in 1/2-proz. Lösung 2 Stdn. bei 90° in geschmolzenem Acetamid gehalten und durch Ein- gießen in absol. Alkohol wieder ausgefällt. Wir wuschen das abfiltrierte Glykogen sorgfältig mit absol. Alkohol und Äther, trockneten dann zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und schließlich bei 78° im Vakuum. Diese Prozedur dauerte 2 Tage, dann wurde die Substanz während einiger Stunden luft-trocken gemacht und der Analyse unterworfen.

⁵⁾ B. 61, 2611 [1928].

5.023 mg Sbst.: luft-trocken, verloren im Vakuum über P_2O_5 bei 80° 0.504 mg H_2O . — 4.519 mg. Sbst.: 7.350 mg CO_2 , 2.51 mg H_2O .

$C_4H_{10}O_5, H_2O$. Ber. H_2O 10. Gef. H_2O 10.

$C_8H_{10}O_5$. Ber. C 44.4, H 6.2. Gef. C 44.3, H 6.19.

$$[\alpha]_D^{20} = (15 \times 0.62^\circ) : (0.5 \times 0.096) = +193.7^\circ \text{ (Wasser).}$$

Molekulargewichts-Bestimmung des Glykogesans in Wasser.

Vor der Molekulargewichts-Bestimmung wurden die verschiedenen Proben die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Zeiten luft-trocken aufbewahrt und darauf natürlich nach erneuter Trocknung für die Molekulargewichts-Bestimmung verwandt.

Nach 3 Tagen:	g Wasser	g Sbst.	Konzentrat.	Depress.	Molgew.
„ 3 „	15	0.141	0.94 %	0.029 ⁰	603
„ 3 „	15	0.15	1.00 %	0.030 ⁰	620
Nach 1 Woche:	15	0.140	0.94 %	0.022 ⁰	789
„ 1 „	15	0.110	0.73 %	0.017 ⁰	803
Nach 2 Wochen:	15	0.205	1.36 %	0.020 ⁰	1270
Nach 3 Wochen:	15	0.225	1.5 %	0.017 ⁰	1641

In einem anderen Falle wurde eine Probe 1 Woche aufbewahrt und gab die nachstehenden Werte:

g Wasser	g Sbst.	Konzentrat.	Depress.	Molgew.
15	0.139	0.926 %	sehr klein	∞

Ein drittes Beispiel bezog sich auf ein Glykogesans-Präparat, welches zuerst ein Molekulargewicht von 250, nach 1 Woche 350—400 ergeben hatte. Nach 4 Wochen gab es die nachstehenden Werte^{*)}:

g Wasser	g Sbst.	Konzentrat.	Depress.	Molgew.
14.88	0.076	0.50 %	0.014 ⁰	678
14.88	0.1310	0.90 %	0.023 ⁰	712

Glykogesans aus Formamid.

1 g Glykogen wurde in 100 g Formamid gelöst und hierin bei Zimmer-Temperatur 2 Stdn. aufbewahrt. Die Ausfällung und Reinigung geschah wie beim Acetamid.

5.632 mg Sbst., luft-trocken, verloren im Vakuum über P_2O_5 bei 80° 0.558 mg H_2O . — 5.074 mg Sbst.: 8.230 mg CO_2 , 2.83 mg H_2O .

$C_4H_{10}O_5, H_2O$. Ber. H_2O 10. Gef. H_2O 9.9.

$C_8H_{10}O_5$. Ber. C 44.4, H 6.2. Gef. C 44.2, H 6.2.

$$[\alpha]_D^{20} = (15 \times 0.55^\circ) : (0.5 \times 0.085) = 194.1^\circ \text{ (Wasser).}$$

Molekulargewichts-Bestimmung in Wasser.

	g Wasser	g Sbst.	Konzentrat.	Depress.	Molgew.
Sofort nach der Darstell.:	15	0.12	0.8 %	0.080 ⁰	185
Nach 1 Tage:	15	0.151	1.06 %	0.084 ⁰	223
„ 1 „	15	0.085	0.56 %	0.041 ⁰	257
Nach 2 Tagen:	15	0.09	0.6 %	0.033 ⁰	338
„ 2 „	15	0.096	0.64 %	0.034 ⁰	350
„ 2 „	15	0.076	0.50 %	0.026 ⁰	362

Ein Präparat, welches am Anfang ein Molekulargewicht von 230 hatte, gab nach 1 Woche 360 und nach 4 Wochen nachstehende Werte^{*)}:

14.88	0.1352	0.90 %	0.042 ⁰	403
-------	--------	--------	--------------------	-----

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre Unterstützung unseren Dank aus.

^{*)} Ausgeführt von Hrn. Dr. W. Burmeister.