

231. Karl Freudenberg, Gunnar Blomqvist, Lisa Ewald und Karl Soff: Hydrolyse und Acetolyse der Stärke und der Schardinger-Dextrine.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]
(Eingegangen am 15. April 1936.)

I) Stärke.

In der ersten Arbeit über die Hydrolyse von Cellulose und Stärke wurde festgestellt, daß beide Polysaccharide denselben Gesetzmäßigkeiten der Kinetik unterliegen¹⁾. Die Versuche wurden inzwischen an der Cellulose mit größerer Genauigkeit wiederholt²⁾. Dasselbe ist jetzt an der Stärke geschehen.

Hydrolyse.

Amylopectin und Amyloamylose aus selbst bereiteter Kartoffelstärke verhalten sich in 51-proz. Schwefelsäure völlig gleich. In den Tabellen wird daher kein Unterschied zwischen diesen Anteilen gemacht.

Aus dem nach t Min. gefundenen Spaltungsgrad α wurde nach $P = 1/t \ln 1/(1-\alpha)$ die zwischen den Zeiten 0 und t maßgebende mittlere Geschwindigkeitskonstante berechnet. P wurde gegen $1-\alpha$ aufgetragen und interpoliert. So ergeben sich die Spalten 2 und 3 in den Tabellen 1 und 2. Die zugeordneten Zeiten sind in Spalte 1 angeführt. Diese 3 ersten Spalten enthalten demnach das interpolierte Versuchsergebnis (siehe auch Figur 1, Kurve 1).

Unlängst wurde gezeigt³⁾, daß sich die Kinetik der Hydrolyse der Cellulose am besten erfassen läßt mit einer Formel 6a von W. Kuhn⁴⁾, die von der Annahme ausgeht, daß eine End-Bindung eines jeden Spaltstücks nach K_2 , der Konstanten der Hydrolyse des Disaccharids, gespalten wird, während die übrigen Bindungen eines jeden Spaltstücks der Anfangsgeschwindigkeit des intakten Polysaccharids folgen. Die Berechnung wurde ausgeführt mit der Geschwindigkeitskonstanten K_2 der Maltose und mit P_{50} , d. h. der gefundenen mittleren Geschwindigkeit zwischen $t = 0$ und der Zeit (6190 Min.), bei der 50-proz. Spaltung erreicht ist. Durch diese beiden Werte sind mit Hilfe der Formel 6a alle Kurvenpunkte bestimmt; für $P_0 = K_n$ (Anfangsgeschwindigkeit) ergibt sich 1.02×10^{-4} .

Die Spaltungsgeschwindigkeit der Maltose ist unter denselben Bedingungen $K_2 = 1.43 \times 10^{-4}$. α' ist der polarimetrisch ermittelte vermeintliche Spaltungsgrad. Wegen weiterer Einzelheiten wird auf die frühere Arbeit verwiesen⁵⁾ (siehe auch Figur 1, Kurve 2 und 4).

¹⁾ K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dürr, F. Bolz u. G. Steinbrunn, B. 68, 1510 [1930].

²⁾ K. Freudenberg u. G. Blomqvist, B. 68, 2070 [1935]. Eine Zusammenstellung sämtlicher verwendeter, von W. Kuhn sowie G. Blomqvist abgeleiteter Formeln findet sich in den Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. (1936; von G. G. Blomqvist).

³⁾ B. 68, 2070 [1935].

⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) 159, 372 [1932].

⁵⁾ B. 68, 2074 [1935]. Die Formel für die Umrechnung von α in α' findet sich bei G. Blomqvist, Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. [1936].

Tabelle 1.
Hydrolyse der Stärke, 18°.

1	2		3		4		5		6		7	
	Min.	titrimetrisch				polarimetrisch		gef. 1- α'	ber. 1- α'	gef. 1- α'	ber. 1- α'	
		gefunden		berechnet								
	1- α	P.10 ⁴	1- α	P.10 ⁴	1- α	P.10 ⁴	1- α'	P.10 ⁴	1- α'	P.10 ⁴	1- α'	P.10 ⁴
0	1.00	—	1.00	1.02	1.00	1.02	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
1250	0.90	0.86	0.878	1.04	0.917	0.895	0.917	0.895	0.917	0.895	0.917	0.895
2275	0.80	0.98	0.786	1.06	0.830	0.812	0.830	0.812	0.830	0.812	0.830	0.812
3430	0.70	1.04	0.690	1.08	0.737	0.724	0.737	0.724	0.737	0.724	0.737	0.724
4685	0.60	1.09	0.597	1.10	0.645	0.635	0.645	0.635	0.645	0.635	0.645	0.635
6190	0.50	1.12	0.499	1.12	0.535	0.538	0.535	0.538	0.535	0.538	0.535	0.538
7900	0.40	1.16	0.404	1.15	0.433	0.441	0.433	0.441	0.433	0.441	0.433	0.441
10200	0.30	1.18	0.302	1.17	0.327	0.334	0.327	0.334	0.327	0.334	0.327	0.334
13200	0.20	1.22	0.204	1.21	0.226	0.229	0.226	0.229	0.226	0.229	0.226	0.229
18400	0.10	1.25	0.102	1.24	0.120	0.116	0.120	0.116	0.120	0.116	0.120	0.116

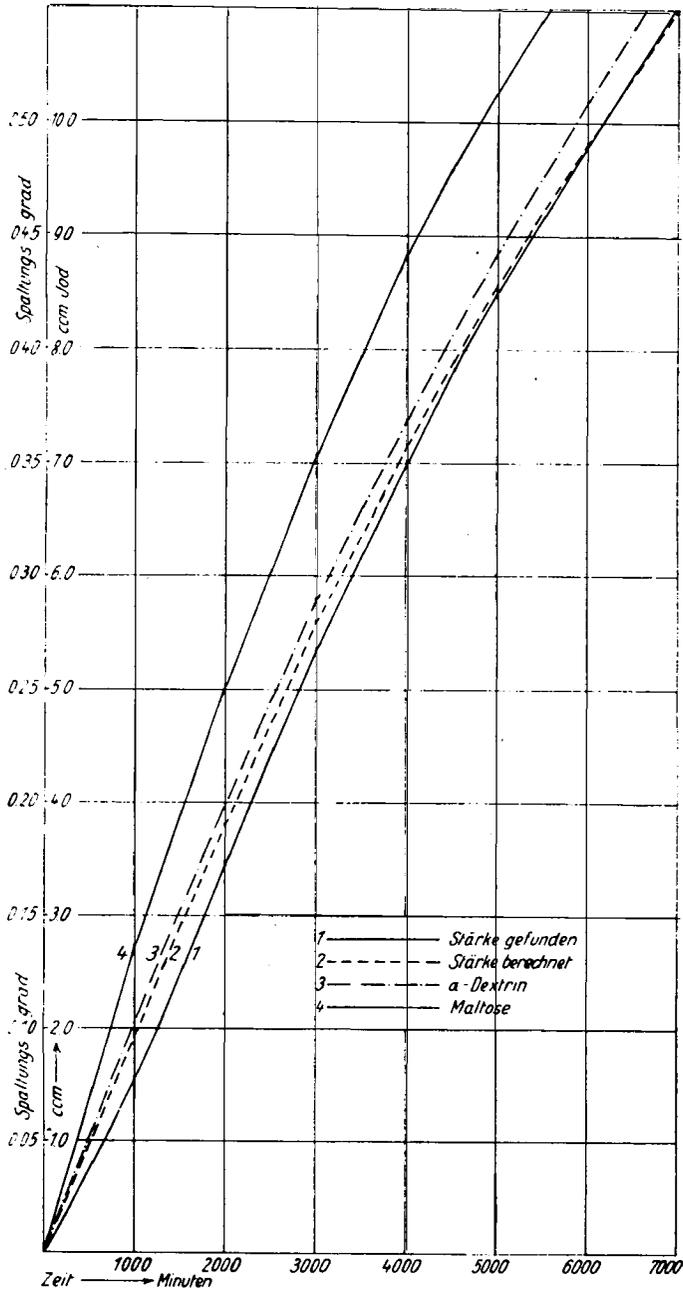
Tabelle 2.
Hydrolyse der Stärke, 30°.

1	2		3		4		5		6		7	
	Min.	titrimetrisch				polarimetrisch		gef. 1- α'	ber. 1- α'	gef. 1- α'	ber. 1- α'	
		gefunden		berechnet								
	1- α	P.10 ⁴	1- α	P.10 ⁴	1- α	P.10 ⁴	1- α'	P.10 ⁴	1- α'	P.10 ⁴	1- α'	P.10 ⁴
0	1.00	—	1.00	7.30	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
176	0.90	6.00	0.877	7.43	0.909	0.895	0.909	0.895	0.909	0.895	0.909	0.895
319	0.80	7.00	0.785	7.85	0.827	0.812	0.827	0.812	0.827	0.812	0.827	0.812
475	0.70	7.50	0.693	7.73	0.740	0.726	0.740	0.726	0.740	0.726	0.740	0.726
655	0.60	7.80	0.597	7.88	0.639	0.634	0.639	0.634	0.639	0.634	0.639	0.634
860	0.50	8.05	0.501	8.05	0.548	0.540	0.548	0.540	0.548	0.540	0.548	0.540
1110	0.40	8.26	0.402	8.22	0.443	0.439	0.443	0.439	0.443	0.439	0.443	0.439
1420	0.30	8.47	0.303	8.41	0.334	0.335	0.334	0.335	0.334	0.335	0.334	0.335
1850	0.20	8.68	0.202	8.63	0.228	0.228	0.228	0.228	0.228	0.228	0.228	0.228
2590	0.10	8.89	0.100	8.91	0.119	0.114	0.119	0.114	0.119	0.114	0.119	0.114

K_p (Maltose) = 10.3×10^{-4} .

Die Übereinstimmung zwischen Experiment (Spalte 2 bzw. 6) und Berechnung (Spalte 4 bzw. 7) ist sehr gut, bis auf die Werte innerhalb der ersten 10—20% der Spaltung. Um diese Abweichung anschaulich zu machen, haben wir den ersten Teil der Spalten 2 und 4 der Tabelle 1 in Figur 1, Kurve 1 und 2, abgebildet. Im allgemeinen legt man dem Anfang solcher Kurven wenig Gewicht bei; weil aber bei allen 4 Versuchsreihen, aus denen jede der Tabellen gemittelt ist, diese Erscheinung wahrgenommen wurde, halten wir sie für real. Demnach ist die Spaltung innerhalb des ersten Fünftels verzögert gegenüber einem Verlauf, der den Bedingungen der Formel 6a genügt; erst wenn etwa 20% der verfügbaren Bindungen hydrolysiert sind, verläuft die Spaltung innerhalb der Versuchsfehler nach den Regeln einer gleichmäßigen Kette.

Zur Erklärung der anfänglichen Verzögerung kann zunächst ausgesagt werden, daß sie nicht in einer zweiten, schwerer spaltbaren Disaccharid-



Figur 1.

Jodmetrisch ermittelter Spaltungsverlauf (18°, 51% H₂SO₄). 1) Stärke, gefunden. 2) Stärke, berechnet. 3) Maltose. 4) α-Dextrin. Im weiteren, hier nicht abgebildeten Verlauf decken sich Kurve 1 u. 2 vollständig; vergl. Tabelle 1, Spalten 2 u. 4, sowie Tabelle 3, Sp. 2.

Bindung gesucht werden kann; eine solche würde den gesamten Kurvenverlauf verzögern, nicht nur den Anfang; außerdem müßte sich eine solche Bindung bei den optischen Versuchen⁶⁾ am Di-, Tri-, Tetra- und Polysaccharid bemerkbar machen, und es müßte in nennenswerter Menge neben Maltose ein zweites Disaccharid unter den Spaltstücken auftreten⁷⁾. Ebensovien läßt sich die Erscheinung mit dem noch unbekanntem Abschluß der Stärkekettens in Verbindung bringen. Auch verzweigte Ketten, die E. Waldschmidt-Leitz und K. Mayer⁸⁾ sowie H. Staudinger und H. Eilers vorschlagens⁹⁾, würden die Erscheinung nicht erklären. Die Deutung muß auf ganz anderem Wege gesucht werden. Wenn z. B. im Anfang die Stärkekettens stark geknüllt sind (einerlei ob verzweigt oder nicht), so daß das hydrolysierende Agens die Bindungen in den langen Stücken aus topochemischen Gründen wesentlich langsamer erfäßt als in mittleren oder kürzeren Bruchstücken, könnte der Effekt zustande kommen¹⁰⁾. Es würde sich also um eine Art Lösungseffekt handeln, allerdings anderer Art als ihn A. af Ekenstam bei der Cellulose annimmt¹¹⁾. Daß bei der Cellulose eine solche Erscheinung fehlt, kann darauf beruhen, daß die Polysaccharidkettens in gerichtetem Zustande zur Reaktion gebracht werden und daher ebenso reaktionsbereit sind wie kleinere Stücke; selbst wenn sich an der Cellulose das gleiche abspielen sollte wie an der Stärke, würde der Effekt bei der Cellulose nicht wahrnehmbar sein, weil hier die Anfangsgeschwindigkeit K_n ohnehin viel kleiner ist als die Spaltungskonstante K_2 des Disaccharids (bei Cellulose ist $K_n:K_2 = 1:3$, bei der Stärke = $1:1.4$)¹²⁾.

- Auch der polarimetrische Verlauf des Abbaus in 51-proz. Schwefelsäure läßt eine Verzögerung im Anfang erkennen (Figur 3, Kurve 1; Tabelle 1 und 2, Spalte 6). In der Figur 3, Kurve 1, nicht wahrnehmbar, aber regelmäßig beobachtet ist ein winziger Abfall der Drehung (0.04°) der Stärke innerhalb der ersten 12 Min.; ihm folgt ein Wiederanstieg um den gleichen Betrag mit einem Maximum nach 30 Min. Ähnliches wird nur beim γ -Dextrin beobachtet. Bei 18° ist nach 40000 Min., bei 30° nach 10000 der Endwert erreicht (Verbrauch gegen 20 ccm n_{10}^D -Jod; hierin sind enthalten 0.7 ccm Verbrauch vor Beginn der Spaltung). Die Drehung der Lösungen (2α bei $\lambda = 5780$) fällt vom Anfangswert + 3.30° auf den Wert für reine Glucose (+ 1.14°) ab. Zur Ausführung der Versuche sei bemerkt, daß die Ansätze die gleichen sind wie früher³⁾. Da sich Stärke ohne organische Fällungsmittel nicht abscheiden läßt, wurden Proben, die ungefähr der gewünschten Menge entsprechen,

⁶⁾ A. 494, 41 [1932].

⁷⁾ Die Gentiobiase, die unter den Rückständen der Maisverzuckerung gefunden wird (G. H. Colemann, M. A. Buchanan u. P. T. Paul, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 1119 [1935]) ist der Menge nach sehr unbedeutend. Wir haben Kartoffelstärke verwendet.

⁸⁾ Ztschr. physiol. Chem. 236, 168 [1935]. Die Autoren nehmen Phosphorsäure als das verbindende Glied der Zweigstellen an.

⁹⁾ B. 69, 819 [1936]. Nach der Vorstellung der Verff. bildet ein mittleres Glucose-Glied die Zweigstelle.

¹⁰⁾ Die Ausdehnung dieses Gedankens in das Gebiet der Strukturchemie könnte zu der Annahme großer Ringe führen. Dem steht aber die Feststellung endlicher Kettens durch W. N. Haworth im Wege.

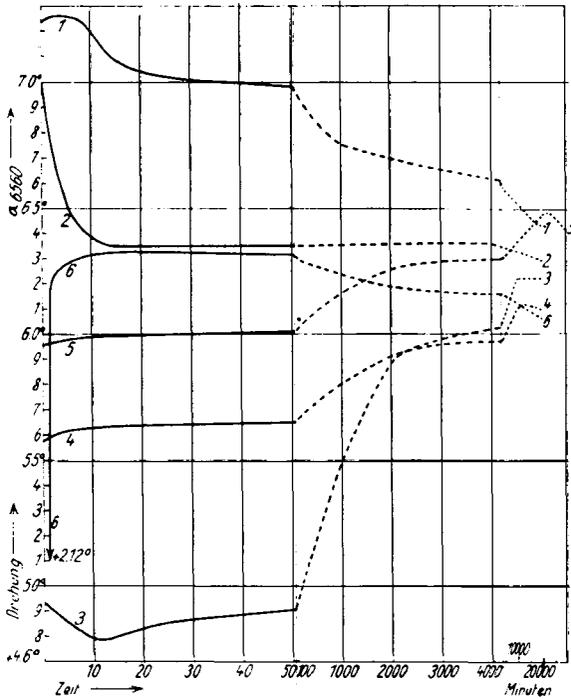
¹¹⁾ B. 69, 553 [1936]; vergl. voranstehende Arbeit, Anm. 2.

¹²⁾ Aktivierungswärme und sterischer Faktor bei der Hydrolyse von Stärke und Maltose sind in Trans. Faraday Soc. 32, 75 [1936] mitgeteilt.

mit Wasser übergossen, erhitzt und mehrmals im Vakuum zu Kleister oder Brei eingengt. Diese nasse Masse wurde in Schwefelsäure von 56% gelöst und auf das spezifische Gewicht $d_{15}^{15} = 1.415$ eingestellt. Amyloamylose sowie Amylopectin lösen sich innerhalb einiger Minuten in der Säure.

Acetolyse.

Die Acetolyse der Triacetyl-stärke¹³⁾ wurde polarimetrisch verfolgt wie die des Heptacetyl-maltose-anhydrids und anderer Acetate¹⁴⁾. Das Ergebnis ist in Figur 2 (Kurve 1) niedergelegt. Nach einer anfänglichen Ver-



Figur 2.

Acetolyse, polarimetrisch verfolgt (vergl. vorletzte Arbeit, Figur 1).

- 1) Triacetyl-stärke. 2) α -Pentacetyl-glucose. 3) α -Dextrin-triacetat. 4) β -Dextrin-triacetat.
- 5) γ -Dextrin-triacetat. 6) Heptacetyl-maltose-anhydrid.

Im Maßstabe des ersten Teils der Figur (0—50 Min.) fortgesetzt, würden die abgekürzten Kurven (bis 20000 Min.) eine Länge von 40 m erreichen.

zögerung, die allerdings sehr viel schneller überwunden ist als bei der Hydrolyse, fällt die Drehung erst rascher, dann sehr verlangsamt, nach 20000 Min. auf einen Wert ab, der ungefähr auch von der α -Pentacetyl-glucose erreicht wird, deren Kurve (2) zum Vergleich eingetragen ist (aus Figur 1, vorletzte Arbeit). Die Kurve der Acetyl-stärke entspricht der Aufspaltung gehäufter α -Bindungen; die starke Verflachung gegen Schluß rührt von der bereits¹⁴⁾

¹³⁾ H. Friese u. F. A. Smith, B. 61, 1979 [1928].

¹⁴⁾ vorletzte Arbeit.

erwähnten Tatsache her, daß die Verwandlung des Maltose-acetats in Glucose-acetat unter diesen Bedingungen im Polarimeter nicht wahrnehmbar ist. Auch bei den übrigen Oligosacchariden der Stärke dürfte die Kurve flacher sein als im Anfang des acetolytischen Abbaus der Triacetyl-stärke. Die Kurve läßt keine aufwärtsrotierende, der β -Reihe angehörende Komponente erkennen. Cellulose zeigt dagegen bei der Acetolyse ausschließlich aufsteigende Drehung¹⁵⁾.

Zusammenfassend kann über die Kinetik des hydrolytischen und acetolytischen Abbaus der Stärke ausgesagt werden, daß sich das Polysaccharid entsprechend früheren Feststellungen als das α -Analogon der Cellulose erweist. Mit Maltose-Bindungen alternierende andere Bindungen sind ausgeschlossen¹⁶⁾. Sollten letztere überhaupt vorhanden sein, so könnte schätzungsweise durchschnittlich auf 30 Bindungen erst eine andere Bindung kommen. Wieweit die kleinen Abweichungen am Anfang der Kurven einer von der Cellulose verschiedenen Kettenlänge oder Kettenform, dem Kettenabschluß oder anderen Gründen zugeschrieben werden müssen, kann heute noch nicht gesagt werden.

II) Schardingers Dextrine.

In der ersten Mitteilung¹⁷⁾ wurde angegeben, daß diese krystallinen Abbau- oder Umwandlungsprodukte der Stärke eine Gliederzahl von 5 (α -Dextrin), 6 (β -Dextrin) und vielleicht 7 (γ -Dextrin) Monose-Einheiten haben. Da sie Fehlingsche Lösung nicht reduzieren, wurde vorläufig ein anhydrischer Abschluß angenommen. Als Schlußstück wurde Lävoglucosan erörtert, aber bereits als fraglich bezeichnet. Wir können es zunächst für das α -Dextrin ausschließen. Denn der Abbau mit Takadiastase gibt neben Glucose kein Lävoglucosan, während Maltose-anhydrid zu Lävoglucosan und Glucose aufgespalten wird. Diesbezügliche Angaben von P. Karrer und L. Kamiński¹⁸⁾ können wir bestätigen. Erwähnt sei, daß auch Sorbit oder Glucensäure sich weder beim Abbau mit verdünnter Säure, noch mit Takadiastase nachweisen lassen.

Hydrolyse.

Die Hydrolyse in 51-proz. Schwefelsäure ergibt, jodometrisch verfolgt, am α -Dextrin einen Kurvenverlauf (Tabelle 3; Figur 1, Kurve 3), der sich nahe an die Kurve 2 (Stärke, berechnet) der Figur 1 anschließt und zwischen ihr und der Maltose-Kurve liegt (Figur 1, Kurve 4). Am Schluß ist die Reduktionskraft genau die der entsprechenden Menge Glucose. Das gleichfalls Fehlingsche Lösung nicht reduzierende β -Dextrin zeigt im Gegensatz zum α -Dextrin in Wasser sowie sofort nach der Auflösung in 51-proz. Schwefelsäure ein Reduktionsvermögen gegen Jod, das von der Menge der zugesetzten Jodlösung abhängt und 15—20% des Gesamtverbrauchs bei der Hydrolyse entspricht. Daß dieser Jodverbrauch nicht von mitgeschlepptem organischen

¹⁵⁾ B. 66, 23 [1933]. Die Kurve der Acetolyse der Cellulose kann nur ihrem Verlauf nach, nicht aber quantitativ mit der hier mitgeteilten Kurve der Stärke verglichen werden, weil die Versuchsbedingungen anders sind.

¹⁶⁾ vergl. voranstehende Arbeit, Schlußbemerkung.

¹⁷⁾ K. Freudenberg u. R. Jacobi, A. 518, 102 [1935].

¹⁸⁾ Helv. chim. Acta 15, 739 [1932].

Lösungsmittel herrührt, geht daraus hervor, daß er auch nach 3-maligem Abdampfen des Dextrins in Wasser unverändert bleibt. In 51-proz. Schwefelsäure werden weitere jodverbrauchende Gruppen (Aldehydgruppen) freigelegt, und schließlich wird auch hier der volle Reduktionswert der Glucose erreicht (Tabelle 4).

Der optische Verlauf der Hydrolyse der Dextrine ist zusammen mit dem der Stärke in Figur 3 abgebildet. Die Drehung der Stärke sinkt (Figur 3, Kurve 1) nach anfänglicher schwacher Verzögerung in ununterbrochener Abwärtsbewegung auf den Drehwert der Glucose ab in einer Kurve, die rechnerisch erfaßt und gedeutet werden kann (Tabelle 1 und 2). Die Drehung des α -Dextrins (Figur 3, Kurve 2) setzt tiefer an, durchläuft in einem Punkt, an dem etwa $\frac{1}{5}$ der Aldehydgruppen freigelegt ist, ein Maximum, um als-

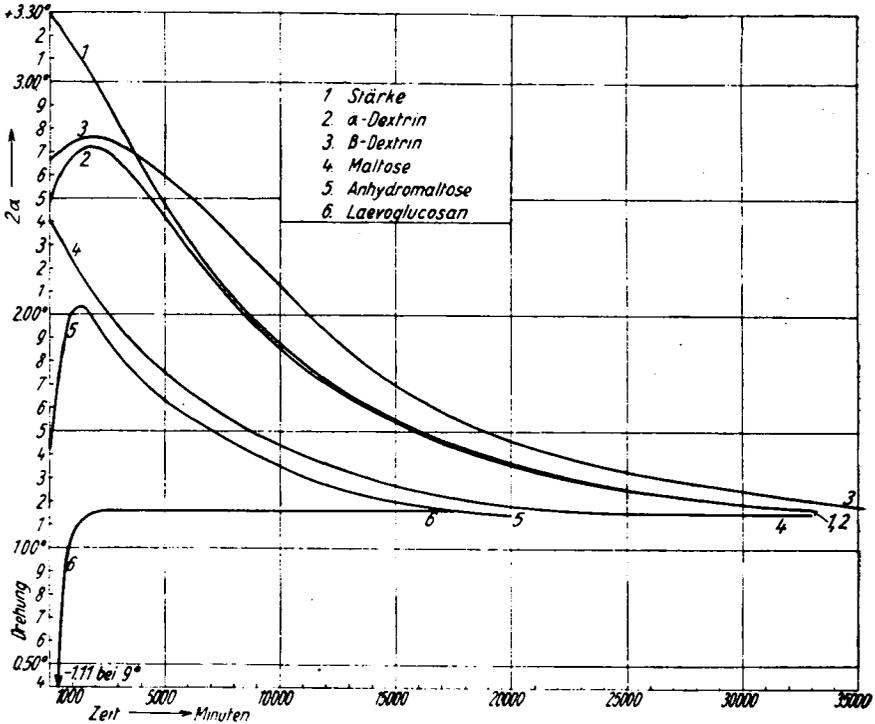
Tabelle 3. α -Dextrin.

1	2	3	4
Min.	titrimetrisch		polarimetrisch
	1— α gef.	P. 10^4 gef.	2α gef.
0	1.00	—	+ 2.46
975	0.90	1.08	2.68
1750	—	—	2.72
2030	0.80	1.10	2.72
3160	0.70	1.13	2.65
4440	0.60	1.15	2.50
5870	0.50	1.18	2.30
7570	0.40	1.21	2.10
9700	0.30	1.24	1.88
12800	0.20	1.26	1.66
18100	0.10	1.27	1.41
39000	—	—	1.15
72000	—	—	1.13

Tabelle 4. β -Dextrin.

1	2	3	4
Min.	titrimetrisch		polarimetrisch
	1— α gef.	P. 10^4 gef.	2α gef.
0	0.85	—	+ 2.67
1740	0.75	1.66	2.77
3120	0.70	1.14	2.73
5310	0.60	0.96	2.78
7370	0.50	0.94	2.40
9850	0.40	0.93	2.14
12550	0.30	0.96	1.88
15950	0.20	1.01	1.64
21300	0.10	1.08	1.41
37000	—	—	1.17
55000	—	—	1.15
62000	—	—	1.14

Hydrolyse von α - u. β -Dextrin in 51-proz. Schwefelsäure, 18°.



Figur 3.

Hydrolyse, polarimetrisch verfolgt (51-proz. H_2SO_4 ; 18° ; $\lambda = 5780$; $1/_{100}$ -molar, bezogen auf Glucose).

1) Stärke. 2) α -Dextrin. 3) β -Dextrin. 4) Maltose-anhydrid. 5) Maltose. 6) Lävoglucosan. Vergl. Tabellen 1, 3 u. 4.

dann in die Kurve der Stärke einzumünden. Die Enddrehung ist wiederum genau die der Glucose. Der vorherrschenden Abwärtsdrehung ist also eine etwas schneller verlaufende Aufwärtsdrehung überlagert, wie wenn eine oder mehrere rasch hydrolysierbare β -Bindungen vorhanden wären neben vorwiegenden α -Bindungen. Wir haben bei der Acetolyse nach Cellobiose gesucht, aber ohne Erfolg. Cellobiose ist auch deshalb unwahrscheinlich, weil sie langsamer als Maltose gespalten wird. Für Lävoglucosan (Figur 3, Kurve 6) als Endglied ist die Spaltung etwas zu langsam, denn dieses Anhydrid wird in 51-proz. Schwefelsäure etwa 22-mal so schnell wie Maltose hydrolysiert¹⁹⁾. Immerhin zeigt das Maltose-anhydrid (Figur 3, Kurve 5) einen Verlauf, der den Dextrinen ähnlich ist. Dennoch wird Lävoglucosan als Schlußstück durch den Verlauf der Acetolyse ausgeschlossen (siehe unten).

Das β -Dextrin zeigt auch einen Anstieg, seine Kurve (Figur 3, Kurve 3) mündet jedoch nicht in die der Stärke ein; aber auch sie endet bei der Drehung der reinen Glucose. Die jodverbrauchende Gruppe des β -Dextrins macht sich im optischen Ablauf der Hydrolyse nicht bemerkbar; unverständlich ist,

¹⁹⁾ $K = 32 \cdot 10^{-4}$ bei 18° .

daß trotz der Anwesenheit einer solchen Gruppe nach Beendigung der Hydrolyse sehr genau der Drehwert der Glucose erreicht wird.

Acetolyse.

In der Acetolysen-Mischung (Figur 2, Kurven 3, 4, 5) drehen α -, β - und γ -Dextrin-acetat tiefer als Glucose-acetat, aber alle drei rotieren aufwärts, um etwa zu der gleichen Zeit wie Acetylstärke den Endwert der Glucose zu erreichen. Hier ist der nicht sehr starken Abwärtsrotation der α -Bindungen mindestens eine sehr stark aufwärtsrotierende Bindung überlagert; diese Aufwärtsbewegung ist bei der Acetolyse etwa von derselben geringen Geschwindigkeit wie die Spaltung der β -Bindungen in der Cellulose und Cellobiose¹⁵⁾. Triacetyl-lävoglucosan ist dagegen schon nach wenigen Min. aufgespalten²⁰⁾, ebenso die 1.6-Bindung des Heptacetyl-maltose-anhydrids, die zum Vergleich in die Figur 2 (Kurve 6) aufgenommen ist.

Lävoglucosan muß daher als Kettenabschluß aller 3 Dextrine aufgegeben werden. Von β -glucosidischen Anhydriden wäre nur noch das unbekanntes 1.3-Anhydrid der Glucose denkbar. Aber es ist kaum anzunehmen, daß es wesentlich schwerer als die 1.6-Bindung des Lävoglucosans aufgespalten würde. Ein fremdes Spaltstück ist nicht nachweisbar. Der geringe Methoxylgehalt, der früher den Präparaten anhaftete¹⁷⁾, ist jetzt aus ihnen verschwunden. Etwa vorhandene Glykol- oder Glycerin-Glucoside würden gleichfalls Methoxyl vortauschen und die titrimetrisch und optisch ermittelten Endwerte der Spaltung um 7—10% herabsetzen.

Anhydrischer oder glucosidischer Kettenabschluß wird daher immer weniger wahrscheinlich. Dazu kommt folgendes. Mit Hrn. W. Rapp ist inzwischen die Herstellung des durchmethylierten α - und β -Dextrins in sehr schön kristalliner Form gelungen²¹⁾. Von diesen ist das methylierte α -Dextrin bereits näher untersucht. Bei der mit kleinen Mengen durchgeführten Spaltung wurde bisher keine Tetramethyl-hexose gefunden.

Wir müssen daher, wenn auch zögernd und mit allem Vorbehalt, große Ringe ins Auge fassen.

Ringgestalt könnte die Annahme von β -Bindungen überflüssig machen, denn sie kann die Drehung des ganzen Gebildes im positiven oder negativen Sinne beeinflussen. Doch damit begeben wir uns in das Gebiet der Spekulation. Wir sind zunächst damit beschäftigt, die zahlreichen und zum Teil unerklärten Beobachtungen, die durch diese Methodik in der Polysaccharid-Chemie zugänglich werden, zu vervollständigen.

²⁰⁾ vorletzte Abhandl., Figur 1, Kurve 3.

²¹⁾ vergl. B. 68, 2081 [1935].