

Karl Freudenberg

Von Emil Fischer zur molekularen Konstitution der Cellulose und Stärke*)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg

Die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft trugen die Jahrgangsziffer 8, als sie *Emil Fischers* Arbeit über das Phenylhydrazin brachten. Fast 50 Jahre durften sie die Ergebnisse seiner Arbeit der wissenschaftlichen Welt übermitteln. Von diesen stammen die meisten aus seinen Berliner Jahren. Seine Stimme ist mit seinem Tode nicht verhallt. Die folgende Generation, darunter manche seiner Schüler, setzte sein Werk fort. Auch ihnen standen die Berichte offen. So ist es gekommen, daß *Emil Fischer* wie kaum ein anderer das Gesicht der Berichte in ihrem ersten Jahrhundert geprägt hat.

Meine Aufgabe ist ein rückschauender, historischer Versuch, am Beispiel der Cellulose und Stärke die von *Emil Fischer* geschaffenen Grundlagen der molekularen Konstitution zu schildern und von ihnen her den Leser ein Stück des einstigen Weges zu diesen beiden wichtigsten Polysacchariden zu führen.

I. Grundlagen, geschaffen von Emil Fischer

Als *Emil Fischer* die Glucose synthetisiert hatte, stellte er sogleich die Frage nach der Konfiguration dieses Zuckers. Der Begriffsbildung stand zunächst die Schreibweise im Wege, die *van't Hoff* aus seiner (später berichtigten) Superpositionshypothese abgeleitet hatte¹⁾. Um sich von dieser Ausdrucksweise freizumachen, mußte *Emil Fischer*, auf die Tetraederform zurückgehend, seine bekannte projizierende Schreibweise entwickeln.

Der Frage nach der Konfiguration der Hexosen folgte alsbald die großartige Lösung dieser Aufgabe an der Glucose, Gulose und Mannose, sodann an der Galaktose. Welche Früchte auf diesem Wege anfielen, sei nur an einem Beispiel erwähnt: Bei der Synthese der Mannonsäure und Gluconsäure aus der Arabinose wurde die asymmetrische Synthese aufgefunden.

Die von *Emil Fischer* entdeckten Verbindungen der Alkohole mit den Zuckern²⁾ wurden α -Glucoside genannt, nachdem die vorausgesagte anomere Reihe, β -Glucoside bezeichnet, kurz nach den α -Glucosiden aufgefunden war^{3,4)}. Mit dieser Bezeichnung

*) Vortrag am 21. September 1967 vor der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Berlin.

Als Abkürzung wird benutzt: Ber. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1) Vgl. *K. Freudenberg*, E. Fischer's Contribution to Carbohydrate Chemistry in: *Advances Carbohydrate Chem.* **21**, 1 (1966), sowie l. c.⁶⁸⁾.

2) *E. Fischer*, Ber. **26**, 2400 (1893).

3) *W. Alberda* und *v. Ekenstein*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **13**, 184 (1894).

4) *E. Fischer*, Ber. **28**, 1145 (1895).

war zunächst keine konfigurative Beziehung vorgesehen zu den von *C. Tanret*⁵⁾ entdeckten beiden Formen der Glucose. Auch hier wurde die bereits bekannte Form als α -Glucose, die neu entdeckte als β -Glucose bezeichnet. Aus der optischen Drehung hat *C. S. Hudson*⁶⁾ geschlossen, daß α -Glucose und α -Glucoside sterisch zusammengehören. Die Konfiguration der α -Glucose hat *Böeseke*⁷⁾ mit Borsäure abzuleiten versucht. Obwohl das Ergebnis für die Glucose zutrifft, ist es bei anderen Zuckern unsicher. Die endgültige Feststellung wird am Schlusse dieser Abhandlung angeführt. Heute wird die Zuteilung zur α - oder β -Reihe auf das Carbinol bezogen, das für die Zuordnung der Zucker zur D- oder L-Reihe maßgebend ist.

*E. Fischer*⁸⁾ fand, daß die α -Glucoside durch Hefemaltase, die β -Glucoside durch Mandelemulsin gespalten werden. Diese Zuordnung erwies sich als so zuverlässig, daß sie zur Konfigurationsbestimmung benutzt wurde. Maltose hat schon nach der Definition die Konfiguration eines α -Glucosides. Wegen der Spaltbarkeit durch Emulsin wurde von *E. Fischer* und *G. Zemplén*⁹⁾ die Cellobiose der β -Reihe zugeteilt.

Emil Fischer rechnete die Disaccharide zu den Polysacchariden und erklärte²⁾, daß die Disaccharide und die wenigen damals bekannten Trisaccharide — Cellotriose war noch nicht gefunden — mitsamt dem einzigen gesicherten Tetrasaccharid, der Stachyose, nichts anderes seien als Glykoside, in denen die Carbonylgruppe der ersten Einheit mit einem der Hydroxyle der nächsten Einheit in Glykosidbindung steht. Ein solches Disaccharid enthält seinerseits eine Carbonylgruppe, die mit einem Hydroxyl einer weiteren Aldose reagieren kann. Ebenso kann sich eines der Hydroxyle des Disaccharids mit der Carbonylgruppe einer weiteren Monose verbinden. In beiden Fällen bildet sich ein Trisaccharid. Auf diesen Vorstellungen beruht, zunächst unausgesprochen, das Prinzip der Bildung hochmolekularer hydrolysierbarer Verbindungen durch Vereinigung bifunktioneller Einheiten. Dieses Prinzip beherrschte seither *Fischers* Denken. Die Verknüpfung der Aminosäuren zu Oligopeptiden, der Abbau der Eiweißkörper zu Oligopeptiden und Aminosäuren, die Versuche, Phenolcarbonsäuren zu Depsiden und dann zu Gerbstoffen aufzubauen, beruhen sämtlich auf dieser grundlegenden Erkenntnis. Sie ist wohl eine der *wichtigsten Errungenschaften Emil Fischers*. Es ist selbstverständlich, daß in dieser Gedankenwelt nur sogenannte Hauptvalenzen Platz hätten. Auf diesen Grundlagen ruht die spätere Polysaccharidchemie, die an den Beispielen der Cellulose und Stärke in raschen Schritten verfolgt werden soll.

II. Wege zur molekularen Konstitution der Cellulose

a. Ergebnisse bis 1919/1920

Zur Zeit *Emil Fischers* († 1919) stand fest, daß die Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ zur Hauptsache, wenn nicht ganz, zur Glucose hydrolysiert werden kann. Die Glucose wurde zunächst in der Aldehydform aufgefaßt; da sie aber nicht alle Aldehydreaktionen

5) *C. Tanret*, Bull. Soc. chim. France (3) **13**, 728 (1895).

6) *C. S. Hudson*, J. Amer. chem. Soc. **31**, 66 (1909).

7) *J. Böeseke*, Ber. **46**, 2612 (1913).

8) *Emil Fischer*, Ber. **27**, 2985 (1894).

9) *Emil Fischer* und *G. Zemplén*, Liebig's Ann. Chem. **365**, 1 (1908).

zeigt, z.B. mit fuchsinschweflicher Säure, wurde ihr durch *B. Tollens*¹⁰⁾ die ringförmige Halbacetalform zugeschrieben, die später der Glucofuranose zugeteilt wurde. Hierdurch wurde die von *C. Tanret*⁵⁾ aufgefundene α - und β -Glucose sowie die Mutarotation¹¹⁾ erklärt. Von *Böeseken*⁷⁾ stammt die geometrische (zunächst pentagonale) Schreibweise der Zucker.

Die kristallinische Struktur der Cellulose haben *S. Nishikawa* und *S. Ono*¹²⁾ röntgenographisch festgestellt. *P. Scherrer*¹³⁾ hat dieses Ergebnis 1918 bestätigt. *R. O. Herzog* und *W. Jancke* zeigten¹⁴⁾, daß Jute und Holz dasselbe Röntgenspektrum geben wie Cellulose aus Ramie und Baumwolle. Cellulose ist demnach — was manchen Ligninchemikern lange Zeit fremd blieb — als solche im Holz vorgebildet. Natürliche Cellulose, wie sie in der Baumwolle oder Ramie vorkommt, zeigt nach *H. Ambrom*¹⁵⁾ in der Faserachse Eigendoppelbrechung und demnach Kristallstruktur.

Cellulose bildet einen dreifachen Salpetersäure- und Essigsäureester (Trinitrat und Triacetat) sowie einen Trimethyläther, den *W. S. Denham* und *H. Woodhouse*¹⁶⁾ mit Dimethylsulfat und Alkali bereitet haben. Diese Autoren erhielten beim hydrolytischen Abbau in geringer Ausbeute eine Trimethylglucose, die von *Denham* und *Woodhouse* sowie von *W. N. Haworth* und *G. C. Leitch*¹⁷⁾ als 2.3.6-Trimethylglucose erkannt wurde. Die mäßige Ausbeute an Methylcellulose wie an Trimethylglucose erlaubte keine weiteren Schlüsse auf die Konstitution der Cellulose.

Bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid wird Cellulose acetyliert und abgebaut. Auf diesem Wege gewann *A. P. N. Franchimont*¹⁸⁾ das Octaacetat der Cellobiose. Später hat *Z. H. Skraup* und *J. König*¹⁹⁾ daraus den freien Zucker hergestellt und als Disaccharid erkannt. Bereits *Franchimont* hat erwähnt, daß während der Acetolyse der Cellulose Zwischenglieder mit steigendem Acetylgehalt gebildet werden. *J. Böeseken* et al.²⁰⁾ haben solche Reihen untersucht und aus der Acetylzahl geschlossen, daß die Zahl der Glucoseanhydrid-Einheiten in der Cellulose groß sein müsse.

Die bisher geschilderten Beobachtungen waren *E. Fischer* bewußt und zum Teil von seinem Gedankengut getragen. Sie geben noch keine Auskunft über die Abwesenheit fremder Zucker, über die Art der Bindungen in konstitutionschemischer und sterischer Hinsicht, über den Grad der Verzweigung und vieles andere. Bei der Cellulose stellte ihre Unfähigkeit, Fehlings Lösung zu reduzieren, eine Schranke auf, vor der zunächst jede Spekulation haltmachte.

10) *B. Tollens*, Ber. 16, 922 (1883).

11) *E. W. Lippmann*, Chemie der Zuckerarten 1895, 130, 990, 992.

12) *S. Nishikawa* und *S. Ono*, Proc. physico-math. Soc. Japan 7, 131 (1913).

13) *P. Scherrer* in *R. Zsigmondy*, Lehrbuch der Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 408, Leipzig 1920.

14) *R. O. Herzog* und *W. Jancke*, Ber. 53, 2162 (1920).

15) *H. Ambrom*, Kolloid-Z. 18, 90 (1916).

16) *W. S. Denham* und *H. Woodhouse*, J. chem. Soc. [London] 103, 175 (1913).

17) *W. N. Haworth* und *G. C. Leitch*, J. chem. Soc. [London] 113, 19 (1918).

18) *A. P. N. Franchimont*, Ber. 12, 1941 (1879).

19) *Z. H. Skraup* und *J. König*, Ber. 34, 1115 (1901).

20) *J. Böeseken*, *J. C. van den Berg* und *A. H. Kerstjens*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 35, 320 (1915/16).

Der Zeitraum der folgenden Schilderung beschränkt sich auf die zwanziger Jahre, in denen die molekulare Konstitution der Cellulose festgelegt wurde (II. b.) und auf weitere 10–15 Jahre (II. c.), in denen das Ergebnis weiter entwickelt wurde. Daß die Jahrzehnte von 1914–1924 und 1930–1950 für wissenschaftliche Arbeiten, zumal in Deutschland, nicht förderlich waren, ist bekannt.

Die Forschungen der letzten 20 Jahre (1947–1967) werden nur, wo es nötig ist, herangezogen.

b. Aufstellung der Formel für die molekulare Konstitution der Cellulose (1921–1928)

Ursprünglich ist der Begriff Cellulose von *Payen* als gleichartiger Bestandteil des Holzes verschiedener Pflanzen entwickelt worden. Heute wird er an der Baumwollcellulose ausgerichtet.

Die Ausbeute an Glucose oder ihren Derivaten wurde von verschiedenen Bearbeitern auf nahezu 100% gesteigert. Bei der Acetolyse werden ungefähr 40% d. Th. an Octaacetylcellobiose isoliert. *P. Karrer* und *Fr. Widmer*²¹⁾ sowie gleichzeitig *K. Freudenberg*²²⁾ stellten fest, daß etwa weitere 20% Octaacetat während der Acetolyse gespalten werden, so daß wenig über 60% der Glucose-Einheiten, aber nicht viel mehr, während der Acetolyse das Stadium der Cellobiose durchlaufen. Dieses Ergebnis führte mich zu folgender Überlegung^{22, 23)}: Wenn n Glucose-Einheiten mit Hilfe von $n-1$ gleichen Bindungen in einer Kette hintereinander geschaltet sind und alle Bindungen mit gleicher Geschwindigkeit gespalten werden, so ergeben sich geradzählige und ungeradzählige Spaltstücke nebeneinander. Nach einer Berechnung, die auf meine Bitte *W. Kossel* ausgehend von 100 Kettengliedern ausgeführt hat, durchlaufen dabei etwa 67% der Einheiten das Stadium der Biose, hier der Cellobiose. Also gerade wenn alle Bindungen der Glucose-Einheiten untereinander gleich sind, wird diese Zahl nicht überschritten. Gefunden sind wenig über 60%. Der Befund ist ein triftiger Beweis für die Gleichmäßigkeit der Bindungen nach Cellobioseart. Andere Bindungen sind in den von der Meßgenauigkeit gebotenen Grenzen auszuschließen. Trotzdem konnte es möglich sein, daß wenige Acetalbindungen innerhalb der Glucose-Einheiten durch „Aufklappen“ nach benachbarten Ketten hin die Ketten vernetzen und bei der Hydrolyse Cellobiose zurückbilden.

Wenige Wochen nach der genannten Abhandlung von 1921²²⁾ veröffentlichte *M. Polanyi*²⁴⁾ die Auswertung der Röntgenmessungen von *R. O. Herzog* und *W. Jancke*^{14, 25)}, die ergaben, daß in der Elementarzelle der Cellulose 4 Einheiten $C_6H_{10}O_5$ enthalten sind. Die Einheiten können nach *Polanyi* angeordnet sein:

1. als zwei Moleküle eines Cellobioseanhydrids oder als ein Molekül Tetraoseanhydrid;
2. (in heutiger Ausdrucksweise) als durchlaufende Ketten, aus denen die Elementarzelle einen Ausschnitt von 4 Einheiten umfaßt.

²¹⁾ *P. Karrer* und *Fr. Widmer*, *Helv. chim. Acta* **4**, 174 (1921).

²²⁾ *K. Freudenberg*, *Ber.* **54**, 767 (1921).

²³⁾ *K. Freudenberg*, *Tannin, Cellulose, Lignin*, Berlin 1933, 94, Anm. 3.

²⁴⁾ *M. Polanyi*, *Naturwissenschaften* **9**, 288 (1921).

²⁵⁾ *R. O. Herzog* und *W. Jancke*, *Angew. Chem.* **34**, 385 (1921).

Der ersten Alternative, die hier im übrigen übergangen wird, haben sich in der Folge *K. Heß* durch die Annahme von 2 Einheiten Biosan oder 4 Einheiten Glucan sowie *J. C. Irvine* und *G. J. Robertson*²⁶⁾ durch den Vorschlag eines cyclischen Triosans angeschlossen. Diese Moleküle sollten durch Gitterkräfte aneinander gebunden sein. Es bedarf nur des Hinweises auf *Emil Fischer* und die voranstehenden Ausführungen, um die sofortige Ablehnung der ersten Alternative verständlich zu machen. Diese Hypothese wäre eher verstummt, wenn sie weniger eifrig bekämpft worden wäre. Durch den oben geschilderten Versuch über die Ausbeute an Cellobiose²²⁾ im Verein mit den unter anderen von *Franchimont*¹⁸⁾ und *Böeseken et al.*²⁰⁾ festgestellten Zwischenprodukten (Dextrine) war die erste Alternative ausgeschaltet und die zweite Alternative, die durchlaufende gleichmäßige Kette nach Cellobioseart („Hauptvalenzkette“⁴⁾) gesichert.

Der Schritt in das Gebiet der Hochpolymeren war getan, der in der Vorstellung besteht, daß vorgebildete Atomgruppierungen (hier $C_6H_{10}O_5$) auf streng geordnetem valenzchemischem Wege zu Aggregaten von bedeutender, zunächst nicht übersehbarer Größe vereinigt sind. Zugleich war ein Unterbau von wunderbarer Einfachheit gewonnen, der sich auch an anderen Naturstoffen bewährt hat, wie dem daraufhin (1922) in Angriff genommenen Lignin und der später bearbeiteten Stärke.

Das geschilderte Argument für die Einheitlichkeit der Bindungen in der Cellulose ist von anderen Autoren teils unterschätzt, teils mißverstanden worden. Sowohl *W. N. Haworth*²⁷⁾ wie *Staudinger*²⁸⁾ fehlte damals eine Vorstellung über die Konstitution der Cellulose. Meine Auffassung von der Cellulose habe ich 1926 in der Diskussion nach den Vorträgen *Staudingers*²⁸⁾ und anderer auf der Tagung Deutscher Naturforscher und Ärzte vertreten. Die Beschreibung kristallisierter Polyoxymethylene durch *H. Staudinger* (1927) trug zur Begriffsbildung bei; ihr Vergleich mit der Cellulose ist nur mit Vorbehalten gültig (s. Abschnitt II. c.).

Inzwischen hatte die Chemie der einfachen Zucker Fortschritte gemacht. *E. L. Hirst* und *C. B. Purves*²⁹⁾ erkannten die Xylose als eine Pyranose. *E. L. Hirst* und *G. J. Robertson*³⁰⁾ sowie *E. L. Hirst* und *A. K. Macbeth*³¹⁾ bewiesen das gleiche für Arabinose und Rhamnose.

Dieselbe Feststellung machten *W. N. Haworth*³²⁾, *W. Charlton*, *W. N. Haworth* und *S. Peat*³³⁾ sowie mit definitiven Beweisen *E. L. Hirst*³⁴⁾ bei den Hexosen, während die fünfgliedrigen Furanosen nur ausnahmsweise vorkommen. Nunmehr stellten *W. Charlton*, *W. N. Haworth* und *S. Peat*³³⁾ sowie *E. L. Hirst*³⁴⁾ die Formel der Cellobiose (1–3) auf. Ergebnisse von *G. Zemlén*³⁵⁾ sowie *W. N. Haworth et al.*³⁶⁾ stimmten

26) *J. C. Irvine* und *G. J. Robertson*, J. chem. Soc. [London] 1926, 1488.

27) *W. N. Haworth*, Soc. Chem. Ind. 46, 295 (1927).

28) *H. Staudinger*, Ber. 59, 3019 (1926).

29) *E. L. Hirst* und *C. B. Purves*, J. chem. Soc. [London] 123, 1352 (1923).

30) *E. L. Hirst* und *G. J. Robertson*, J. chem. Soc. [London] 127, 358 (1925).

31) *E. L. Hirst* und *A. K. Macbeth*, J. chem. Soc. [London] 1926, 22.

32) *W. N. Haworth*, Nature [London] 19, 116 (1925).

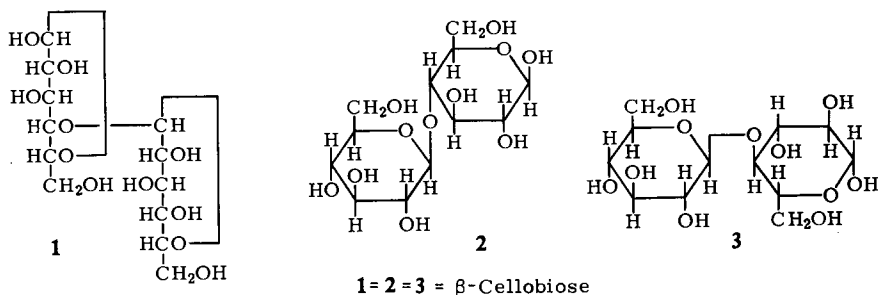
33) *W. Charlton*, *W. N. Haworth* und *S. Peat*, J. chem. Soc. [London] 1926, 89.

34) *E. L. Hirst*, J. chem. Soc. [London] 1926, 350.

35) *G. Zemlén*, Ber. 59, 1254 (1926).

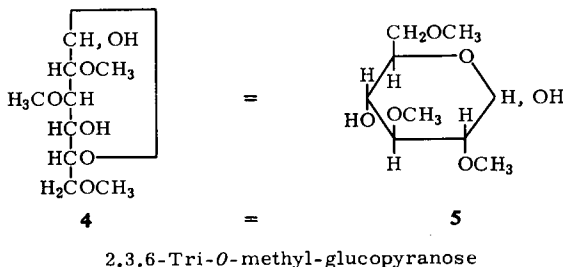
36) *W. N. Haworth*, *C. W. Long* und *J. K. G. Plant*, J. chem. Soc. [London] 1927, 2804.

damit überein. Die Zuordnung oder Cellobiose zur β -Reihe hatte sich bereits aus den Arbeiten von *Emil Fischer* und *G. Zemlén*⁹⁾ ergeben.

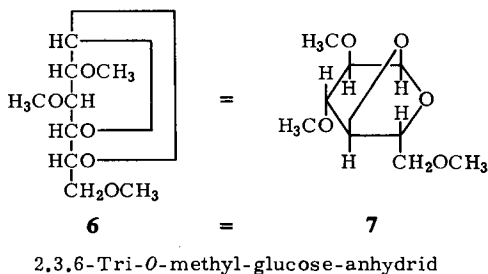


Die Schreibweise 1, 2 oder 3 — die letztere bevorzugt *Haworth* — kann dem jeweiligen Bedürfnis angepaßt werden.

Als bald wurde die Methylierung der Cellulose verbessert, insbesondere durch Anwendung niedriger Temperaturen³⁷⁾ sowie durch Arbeiten der britischen Schule^{38,39)}. Der theoretische Wert von 45.6% Methoxyl blieb allerdings um rund 1% unterschritten. Aber die Faserstruktur bleibt erhalten³⁷⁾. Jetzt verbesserte sich auch die



Ausbeute an Trimethylglucose, die durch die Arbeiten von *Hirst* und *Haworth* und Mitarbb. als Pyranose (4, 5) erkannt wurde. Aus alledem konnte gefolgert werden, daß eine vollständig methylierte, intakte Cellulose bei geeigneter Hydrolyse ausschließlich 2,3,6-Trimethyl-glucopyranose liefern würde.



³⁷⁾ *H. Urban*, Dissertat., Techn. Hochschule Karlsruhe 1926; *Cellulosechemie* 7, 73 (1926).

³⁸⁾ *W. S. Denham*, *J. chem. Soc. [London]* 119, 81 (1921).

³⁹⁾ *J. C. Irvine* und *E. L. Hirst*, *J. chem. Soc. [London]* 123, 518 (1923).

K. Freudenberg und *E. Braun*⁴⁰⁾ stellten das 1.4-Anhydrid (6 = 7) der Trimethylglucopyranose her. Ein Stereoisomeres ist, entsprechend dem Campher, nicht möglich; ein Konstitutionsisomeres nur dann, wenn es hydrierbare Gruppen enthält, wie das bei einem Präparat von *Fr. Micheel* und *K. Heß* der Fall ist^{41,40)}. Das flüssige, destillierbare, stabile Anhydrid (6 = 7) hätte, wenn die erwähnte Auffassung von *K. Heß* über die Cellulose zuträfe, mit der festen, unter 1 Torr bei 300° verkohlenden Trimethylcellulose übereinstimmen müssen. Für die Stärke (Amylose) müßte das gleiche Anhydrid beansprucht werden.

Auch die überwiegende oder ausschließliche Bildung der 2.3.6-Trimethyl-glucose schließt nicht das Vorkommen von Glucofuranosen mit einer glucosidischen 1.5-Bindung in der Cellulose oder andere cyclische Acetalbindungen aus. Auch gibt sie keine Auskunft über die sterischen Verhältnisse. Nur zusammen mit dem oben geschilderten Beweis der einheitlichen Cellobiosekette sind die Methylierungsversuche für die Konstitution der Cellulose beweisend. Jetzt konnten *K. Freudenberg* und *E. Braun*⁴⁰⁾ „für die Konstitution der natürlichen Cellulose bis hinauf zu sehr großen Aggregaten die strenge Linienführung der Valenzlehre“ fordern. „Wir können uns vorstellen, daß zunächst viele hundert Glucosereste nach dem gegebenen Schema“ (β -1.4-Bindungen von Pyranosen) „valenzchemisch miteinander verbunden und daß diese Riesenmoleküle durch Gitterkräfte“ — gemeint ist seitlich — „vereinigt sind, an deren Stelle auch vereinzelte Sauerstoffbrücken treten können“. Durch dieses gelegentliche „Aufklappen“ der Pyranringe nach den benachbarten Ketten sollte eine vermeintliche Vernetzung der benachbarten Ketten erklärt werden. Diese Vorstellung ist aus sterischen Gründen anfechtbar und erübrigte sich in dem Maße, wie sich die Kenntnis der Wasserstoffbrücken und für Kettenmoleküle der Additivität der *van der Waals*-schen Kräfte befestigten. Obwohl die Vernetzung durch „Aufklappen“ der Pyranbrücke noch lange verfochten wurde (*E. Pacsu* und *L. A. Hiller*⁴²⁾), wurde sie schon 1928 durch folgende Ergebnisse überholt.

W. H. Bragg und *W. L. Bragg* hatten die Abstände der Atommittelpunkte in CC- und CO-Bindungen gemessen. Mit Hilfe dieser Zahlen berechneten *O. L. Sponser* und *W. H. Dore*⁴³⁾ die Länge der in 1.4-Bindung verknüpften, gewellten Glucopyranose zu 5.15 Å und erklärten, daß die Periode der Elementarzelle der Cellulose in der Faserachse von 10.3 Å zwei solchen Glucose-Einheiten entspreche. Sie haben jedoch alternierende 4.4'-Äther- und 1.1'-Carbonylbindungen vorgeschlagen, eine Vorstellung, die der Konstitutionschemie der Cellulose widersprach. Die Berechnung von *Sponser* paßt ebensogut auf 2 Glucose-Einheiten, die einer einheitlich nach Cellobioseart aufgebauten Kette angehören. Dies bedeutete einen willkommenen Einklang mit der von *Freudenberg* und *Braun*⁴⁰⁾ gegebenen allgemeineren Formel. Jetzt wurde das Vorkommen eingestreuter Querverbindungen aufgegeben und im Mai 1928 die gültige Celluloseformel **8** publiziert⁴⁴⁾. Dabei konnte erwähnt werden, daß *W. N. Haworth*, dem das Manuskript am 4. 3. 1928 zugeschickt war, dem zustimmte.

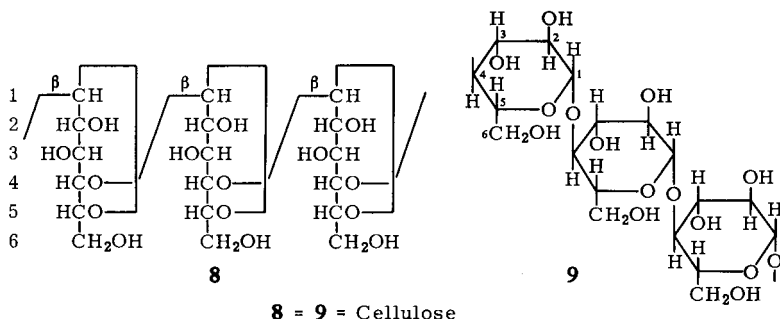
⁴⁰⁾ *K. Freudenberg* und *E. Braun*, Liebigs Ann. Chem. **460**, 288 (3. 3. 1928, vorgetragen im Nov. 1927 in Ludwigshafen.).

⁴¹⁾ *Fr. Micheel* und *K. Heß*, Ber. **60**, 1898 (1927).

⁴²⁾ *E. Pacsu* und *L. A. Hiller*, Textile Res. J. **16**, 234 (1946).

⁴³⁾ *O. L. Sponser* und *W. H. Dore*, Kolloid-Sympos. Monograph **4**, 174 (1926).

⁴⁴⁾ *K. Freudenberg*, Liebigs Ann. Chem. **461**, 130 (3. 5. 1928).

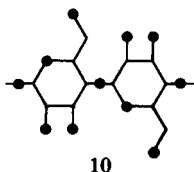


In der Formel **8** wird die seither üblich gewordene Schreibweise der Atomgruppe 1 verwendet, was für die hier vorgetragenen Ansichten ohne Belang ist. **8** ist im Stile *E. Fischers*, die hier beigelegte gleichlautende Formel **9** im Stile *Böesekens* geschrieben.

Kurz nach der Abhandlung von *K. Freudenberg* und *E. Braun* veröffentlichten *K. H. Meyer* und *H. Mark*⁴⁵⁾ eine Abbildung der Elementarzelle der kristallisierten Cellulose. Sie zeigt die in der gedrehten Kette (digonale Schraubung) von Zelle zu Zelle in der Faserrichtung wiederkehrenden, aus 2 Glucosan-Einheiten bestehenden Abschnitte **10** der Kette. Eine Kette läuft durch die Mitte der Elementarzelle, 4 weitere Ketten laufen parallel und gehören je zu einem Viertel der betrachteten Zelle an, so daß diese 4 Einheiten umfaßt.

Damit ist durch die Konformation (die sich auf Konstitution und Konfiguration stützt) erklärt, warum die Kantenlänge der Elementarzelle von 10.3 Å gerade 2 Glucopyranose-Einheiten umfaßt (**10**). Dieser Befund ist zugleich ein weiteres Argument für die 1921 geäußerte ausschließliche Bindung nach Cellobioseart, beschränkt sich allerdings auf den kristallisierten Teil der Cellulose.

$$\leftarrow 2 = 10.3 \text{ \AA} \rightarrow$$

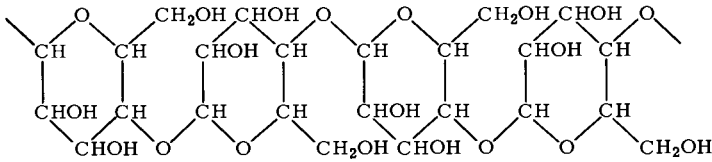


Kettenstück der kristallisierten Cellulose

Von *W. N. Haworth*⁴⁶⁾ erschien Anfang Juni 1928 die Formel **11** der Cellulose, die in der Konstitution keine Änderung der von *Freudenberg*⁴⁴⁾ sowie *Braun* und *Freudenberg*⁴⁰⁾ gegebenen allgemeineren, weil von Konformationsfragen unabhängigen, Formel **8** oder **9** bedeutet. In der Formel **11** ist nach *Böesekens* Schreibweise die kontinuierliche Kette der β -1,4-Bindung ausgedrückt, vereint mit dem in das Gebiet der Konformation gehörenden Versuch, die Gruppe 6 der einen Glucose-Einheit so anzuordnen, daß der Zwischenraum zu der Gruppe 2 der benachbarten Einheit in der Projektion

⁴⁵⁾ *K. H. Meyer* und *H. Mark*, Ber. **61**, 593 (11. 4. 1928).

⁴⁶⁾ *W. N. Haworth*, Helv. chim. Acta **11**, 547, eingeg. 2. April.

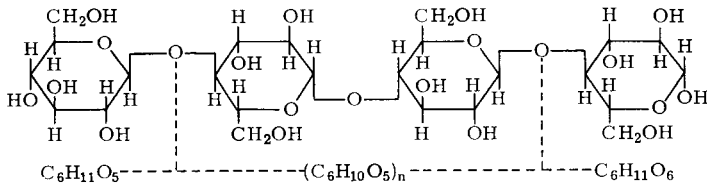


11

Cellulose

eine Art von 6-Ring ergeben soll. Um eine gleichmäßige, bandförmige Schreibweise zu erhalten, hat *Haworth* jede zweite Glucose-Einheit um 180° gegen die nächstfolgende gedreht. Dies steht aber nicht im Zusammenhang mit der von *K. H. Meyer* und *H. Mark* festgestellten digonalen Schraubung im kristallinen Teil der Cellulose.

Ein Jahr später publizierte *W. N. Haworth*⁴⁷⁾ die Formel 12, die identisch mit der allgemeinen Formel 8 und 9, aber zugleich ein Kompromiß mit der Konformation ist. Zunächst sind die Ringe so angeordnet, daß man, im Gegensatz zur Formel 11, die Konfiguration einschreiben und die Formel waagrecht zeichnen kann. Ein Nachteil ist, daß nicht jede Einheit wie die andere ausgerichtet ist, was die Ablesung der Konfiguration erschwert. Andererseits ist damit die Verdrillung des *kristallisierten Teils* der Cellulose angedeutet. Dieser Ausdruck der Konformation gilt nicht für das gesamte Molekül der Cellulose. Auf eine Wiedergabe der Atomabstände muß dabei verzichtet werden. Diese Schreibweise hat sich seither allgemein eingeführt.



12

Cellulose

Überraschenderweise schreibt *Haworth* gleichzeitig in seinem Buch (S. 83): „Die entscheidende Tatsache zur Beurteilung der Cellulose ist, daß aus ihr nach einer konservativen Schätzung 40–50% Cellobiose entstehen können“. Auf Seite 84 spricht er von „der weitgehenden Folgerung (wide inference), daß Stärke und Cellulose Analoge der einfachsten Glucoside sind“. Auf Seite 85 „taucht der Gedanke auf, daß die 2 Enden der langen Kette sich zu einem großen Ring vereinigen könnten in derselben Art wie das Lacton der Trimethoxyglutarsäure“⁴⁸⁾, das durch Polymerisation einen kristallinen Ring aus 10 Einheiten bildet. *W. N. Haworth* hat bewiesen, daß Maltose und Cellobiose aus Pyranosen bestehen. Auf Seite 87 steht: . . . „es erscheint am vernünftigsten, für Stärke und Cellulose das gleiche zu fordern. . . Es muß aber zugestanden werden, daß diese Analogie zwischen Disacchariden und Polysacchariden, so zweckmäßig sie auch sein mag, auf eine unbewiesene Hypothese

47) *W. N. Haworth*, *The Constitution of Sugars*, S. 84, London, Arnold 1929; vgl. *P. H. Hermans*, *Physics and Chemistry of Cellulose Fibres*, S. 8, Elsevier Publ. Co 1949.

48) *H. D. K. Drew* und *W. N. Haworth*, *J. chem. Soc. [London]* 1927, 775.

gegründet ist. Chemische Feststellungen, die eine Entscheidung ermöglichen, fehlen“. Mit anderen Worten: *Haworth* zieht die bisherigen Formeln, auch seine eigenen, somit das bis 1928 erreichte Gesamtergebnis, in ernste Zweifel.

Jeder Experimentator baut zunächst auf das Werk seiner Hände. Davon will auch ich mich nicht freisprechen, sondern das Urteil dem prüfenden Leser überlassen. Natürlich sind die Ergebnisse der britischen Autoren für das Gesamtbild unentbehrlich. Ebenso sicher ist aber, daß sie für sich allein, ohne die Arbeiten anderer Laboratorien, für das Gesamtbild unzureichend sind. Die Zweifel *Haworth'* an meiner und seiner daraus abgeleiteten Formel sind nicht begründet. Beide Formeln sind richtig und in der weiteren Entwicklung vollauf bestätigt worden. Auch 3 Jahre später ist *Haworth'* Begründung für die Celluloseformel derselben Ergänzung bedürftig⁴⁹⁾, zumal inzwischen für die *einheitliche* β -Bindung, die aus *Haworth'* Ergebnissen nicht gefolgert werden konnte, zu den alten Argumenten von 1921 und 1928 neue hinzugekommen waren^{50,51)}, insbesondere in Zusammenarbeit mit *Werner Kuhn*. Noch 1939 hat sich *Haworth*⁵²⁾ nicht mit der Kinetik des Celluloseabbaus und den daraus zu ziehenden Schlüssen zurechtgefunden.

c. Weitere Ergebnisse (nach 1928)

Die Kette der intakten Cellulose ist so lang, daß die Endgruppen, sei es durch Oxydation der Aldehydgruppen oder Bestimmung der Tetramethylglucose nach der Methylierung, nicht zum Ziele führen. Wenn Endgruppen angetroffen werden, ist es ein Zeichen für den Abbau der Kette. *W. N. Haworth*⁵²⁾ diskutiert auch Bauelemente von etwa 200 Einheiten, die bei der Methylierung auftreten, aber keine Tetramethylglucose liefern. Zur Erklärung könnte ein Kettenaufbruch erwogen werden, der nicht hydrolytisch ist und etwa zu Epoxyden und Äthylenen statt zum 4-Hydroxyl führt.

Beim Abbau der Cellulose sind verschiedene Autoren auf eine Triose gestoßen, die aber erst von *R. Willstätter* und *L. Zechmeister*⁵³⁾ in reproduzierbarer Form beschrieben wurde. Gleichzeitig haben sie die Reihe um die kristalline Cellotetraose erweitert. Triose und Tetraose wurden von *L. Zechmeister* und *G. Toth*⁵⁴⁾ genauer beschrieben. Ein weiteres kristallines, von den genannten Autoren gefundenes Oligosaccharid haben *H. Staudinger* und *E. O. Leupold*⁵⁵⁾ als Pentaose erkannt. Schließlich haben *E. E. Dickey* und *M. L. Wolfrom*⁵⁶⁾ sowie *M. L. Wolfrom* und *J. C. Dacons*⁵⁷⁾ die Reihe bis zur Cellohexaose und Heptaose ausgedehnt. *Zechmeister* und *Toth*⁵⁴⁾ haben aus der Triose durch Acetolyse Octaacetylcellobiose erhalten, was auf die Gleichheit der beiden glucosidischen Bindungen hinweist. *K. Freudenberg* und *W. Nagai*⁵⁸⁾ synthetisierten das kristallinische β -Methyl-decamethyl-cellobiosid auf einem

49) *W. N. Haworth*, Ber. **65A**, 43 (1932).

50) *K. Freudenberg*, Ber. **62**, 368 (1929).

51) *K. Freudenberg*, *W. Kuhn*, *W. Dürr*, *F. Bolz* und *G. Steinbrunn*, Ber. **63**, 1510 (1930).

52) *W. N. Haworth*, Chem. and Ind. **58**, 917 (1939).

53) *R. Willstätter* und *L. Zechmeister*, Ber. **62**, 722 (1929).

54) *L. Zechmeister* und *G. Toth*, Ber. **64**, 854 (1931).

55) *H. Staudinger* und *E. O. Leupold*, Ber. **67**, 479 (1934).

56) *E. E. Dickey* und *M. L. Wolfrom*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 825 (1949).

57) *M. L. Wolfrom* und *J. C. Dacons*, **74**, 5331 (1952). J. amer. chem. Soc.

58) *K. Freudenberg* und *W. Nagai*, Liebigs Ann. Chem. **494**, 63 (1932).

Wege, der auf zwei β -Bindungen schließen läßt. Es erwies sich als identisch mit einem aus dem Acetolysengemisch der Cellulose durch Methylierung und Molekulardestillation erhaltenen kristallisierten Präparat⁵⁹⁾. Auch das entsprechende methylierte Tetraosid konnte aus Cellulose nach der Molekulardestillation kristallinisch erhalten werden^{60,61)}.

Jetzt lagen die freie Biose, Triose und Tetraose nebst ihren α -Acetaten und β -Methyl-derivaten alle in kristallisiertem Zustande vor und neben ihnen die Cellulose, ihr Triacetat und Trimethyläther. Nun konnte die Frage aufgeworfen werden, ob die Oligosaccharide eine kontinuierliche Reihe bilden, deren Endstück die Cellulose ist.

Daß es sich bei der Triose und Tetraose wie bei der Cellulose um *unverzweigte* Kettenmoleküle handelt, geht aus folgendem hervor⁶¹⁾: Wird Trimethylcellulose in 50proz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Stillstand der Drehung aufbewahrt, so wird 99.1% der Drehung der 2.3.6-Trimethyl-glucose erreicht. Die Enddrehung der hydrolysierten n-Saccharide setzt sich zusammen aus der Drehung der Mischung von (n-1)-Molekülen Trimethyl- und einem Molekül Tetramethyl-glucose. Beim Tetrasaccharid betrug der Endwert 99.6 des berechneten, bei dem Tri- und Disaccharid 100%. Dies bedeutet kettenförmig linearen Bau der Oligosaccharide und der Cellulose⁶¹⁾.

Zwischen den Oligosacchariden und der Cellulose steht ein Dextringemisch, das von *K. Heß*⁶²⁾, *M. Bergmann* und *E. Knehe*⁶³⁾ sowie *K. Heß* und *H. Friese*⁶⁴⁾ durch Acetolyse der Cellulose als kristallisierendes Acetat gewonnen und von ihnen als Acetat eines Biosans (Cellobioseanhydrid) bezeichnet wurde. Es ließ sich nachweisen⁶⁵⁻⁶⁷⁾, daß es sich um ein Gemisch von Bruchstücken (15-30 Einheiten) der Cellulosekette handelt.

Cellobiose besteht aus einem aldehydischen Anfangsstück und einem Endstück, die Triose aus einem Anfangsstück, Mittelstück und Endstück, Tetraose einem Anfangsstück, 2 Mittelstücken und einem Endstück. Die Cellulose besteht praktisch nur aus Mittelstücken. Anfangs-, Mittel- und Endstück liefern zur Gesamtdrehung jeweils einen verschiedenen Beitrag. Die molekulare Drehung pro Einheit sollte bei gleichartiger Bindung additiv sein und bei geeigneter Auftragung im Diagramm von der Biose bis zur Cellulose eine Gerade ergeben. Die revidierte, dem Entfernungssatz der optischen Drehung untergeordnete Vorstellung von der Superposition⁶⁸⁾ läßt in diesem Falle eine derartige Betrachtung zu. Sie fand sich bei allen für diese Messung zugänglichen Präparaten bestätigt^{61,69)}. Auch die von *M. L. Wolfrom* und Mitarbeitern^{56,57)} fortgesetzte Reihe fügt sich ein.

59) *K. Freudenberg, C. C. Andersen, Y. Go, K. Friedrich* und *N. K. Richtmyer*, Ber. **63**, 1961 (1930).

60) *K. Freudenberg* und *K. Friedrich*, Naturwissenschaften **18**, 1114 (1930).

61) *K. Freudenberg, K. Friedrich* und *I. Bumann*, Liebigs Ann. Chem. **494**, 41 (1932).

62) *K. Heß*, Ber. **54**, 2867 (1921).

63) *M. Bergmann* und *E. Knehe*, Liebigs Ann. Chem. **445**, 1 (1925).

64) *K. Heß* und *H. Friese*, Liebigs Ann. Chem. **450**, 50 (1926).

65) *K. Freudenberg*, Sitzungsber. Heid. Akad. Wiss., Math.-nat. Klasse, 10. Abh. 1928.

66) *K. Freudenberg, E. Bruch* und *H. Rauh*, Ber. **62**, 3078 (1929).

67) *K. Freudenberg*, Ber. **62**, 383 (1929).

68) *K. Freudenberg* und *W. Kuhn*, Ber. **64**, 703 (1931).

69) *K. Freudenberg*, Ber. **66**, 193 (1933).

Wie mit der Drehung konnte mit der Spaltungsgeschwindigkeit verfahren werden, die in Schwefelsäure gemessen und auf den Zeitpunkt Null extrapoliert wurde. Cellotriose hat 2 Saccharidbindungen, eine Anfangs- und eine Endbindung, Tetraose eine Anfangs-, Mittel- und Endbindung; Pentaose eine Anfangs-, 2 Mittel- und eine Endbindung usw. Die Spaltungsgeschwindigkeit der Mittelbindung ist additiv bis zur Cellulose hinauf, die nur aus Mittelbindungen aufgebaut ist^{70,71}. Sowohl das Ergebnis des optischen und des kinetischen Versuchs ist ebenso wie der Befund über die Ausbeute an Cellobiose (1921) nur bei gleicher Bindungsart durch die ganze Kette denkbar. Nachdem diese Daten vorlagen, konnte *Werner Kuhn* die von einer halblogarithmischen Kurve abweichende Hydrolyse-Zeitkurve der Cellulose nachrechnen⁷²⁻⁷⁴. Die Übereinstimmung zwischen der Rechnung und dem Experiment ist gut. Alle diese Feststellungen, die sich hier im einzelnen nicht anführen lassen, befestigen die molekulare Konstitution der Cellulose, bestehend in der durchlaufenden Cellobiosebindung, wie sie schon im Jahre 1921 erstmalig experimentell begründet wurde.

Zur Beurteilung der Cellulose zog *H. Staudinger* den von ihm bearbeiteten polymeren Formaldehyd heran, dessen kristallisierende Aggregate von verschiedener Kettenlänge er mit der Cellulose verglich^{75,76}, in der jedoch die kristallinen Bereiche von amorphen durchsetzt sind. Daß die hochmolekulare Cellulose bei der Acetylierung hochmolekulare Acetylcellulose des gleichen Polymerisationsgrades liefert (Polymeranalogie)⁷⁷, erinnert an die Beobachtung von *Urban* (1926)³⁷, daß Cellulose trotz Aufnahme von 98% des möglichen Methyls ihr Fasergefüge behält und hochviskos bleibt.

Bei allen hochmolekularen Verbindungen, also auch bei der Cellulose, muß die Konstitutionsforschung auf die Bestimmung des Molekulargewichts nach den üblichen Verfahren verzichten. Bei den hier in Betracht kommenden Dimensionen erhebt sich zunächst die Frage nach der Teilchengröße, an die sich hier die Frage anschließt, ob das Molekül mit dem Teilchen gleichzusetzen ist. Für die erste Aufgabe dient die Messung der Osmose, der Viskosität (*Staudinger*)⁷⁸ und des Verhaltens in der Ultrazentrifuge (*Svedberg*). Zur Beantwortung der zweiten Frage hat *Staudinger* Bruchstücke der Cellulosekette verschiedener Länge osmometrisch und viskosimetrisch gemessen und durch die gewonnene Beziehung zwischen Molekülgröße und Viskosität das Molekulargewicht viskosimetrisch bestimmt. Es stimmt mit der Teilchengröße überein, woraus hervorgeht, daß das Fadenmolekül der Cellulose in verdünnten Lösungen einzeln auftritt und nicht zu Aggregaten vereinigt ist.

⁷⁰) *K. Freudenberg* und *G. Blomqvist*, Ber. **68**, 2070 (1935).

⁷¹) *K. Freudenberg*, Trans. Faraday Soc. **32**, 147 (1936).

⁷²) *W. Kuhn*, Ber. **63**, 1503 (1930).

⁷³) *K. Freudenberg* und *W. Kuhn*, Ber. **65**, 484 (1932).

⁷⁴) *G. Blomqvist*, Sitzungsber. Heid. Akad. Wiss. **1936**, 7. Abh.

⁷⁵) *H. Staudinger*, *H. Zohner*, *R. Signer*, *G. Mie* und *J. Hengstenberg*, Naturwissenschaften **15**, 379 (1927).

⁷⁶) *H. Staudinger*, *H. Zohner*, *R. Signer*, *G. Mie* und *J. Hengstenberg*, Z. physik. Chem. **126**, 425 (1927).

⁷⁷) *H. Staudinger* und *O. Schweitzer*, Ber. **63**, 3132 (1930).

⁷⁸) *H. Staudinger*, Cellulosechemie **20**, 1 (1942).

In der Ultrazentrifuge haben *N. Gralén* und *T. Svedberg*⁷⁹⁾ einen Polymerisationsgrad von 11000 gefunden, der später⁸⁰⁾ durch viskosimetrische Messung nach *Staudinger* bestätigt wurde. *M. Marx-Figini* und *G. V. Schulz*⁸¹⁾ nehmen für höhere Pflanzen unabhängig von der Pflanzenart einen mittleren Polymerisationsgrad von 3000 an. Aber auch Werte bis 20000 sind an Flachs gemessen worden⁸²⁾.

Daß ein Naturstoff bis zu solchen Größen hinauf, also zu Molekulargewichten von 500000 oder mehr, vollkommen gleichmäßig gebaut sein soll, kann nicht angenommen werden. Tatsächlich haben sich, erkennbar durch größere Hydrolysegeschwindigkeit, Anzeichen für „Störstellen“ gefunden. *E. Husemann*⁸³⁾ und *G. V. Schulz*⁸⁴⁾ fanden auf 3100 Einheiten 5 in gleichen Abständen gelagerte, leicht hydrolysierbare Stellen. *E. Pacsu* und *L. A. Hiller*⁸⁵⁾ nehmen mehr Störstellen an. Hier spielt wohl die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit der kristallinen und amorphen Bereiche eine Rolle.

III. Wege zur molekularen Konstitution der Stärke

Der Konstitutionschemie der Cellulose ist langsam die der Stärke nachgefolgt. Die eingangs geschilderten, von *Emil Fischer* geschaffenen theoretischen und experimentellen Grundlagen sind auch für die Stärke gültig. Er hat die konfigurative Zusammengehörigkeit des α -Methylglucosids mit der Maltose erkannt.

W. N. Haworth und *S. Peat*⁸⁶⁾ haben festgestellt, daß dieses Disaccharid aus Pyranosen besteht, die über eine 1—4-Bindung verknüpft sind. Mit Acetylbromid erhält man im Gegensatz zu älteren Angaben nur geringe Ausbeuten an Acetobrommaltose oder der aus ihr herstellbaren kristallisierenden Heptaacetylmaltose⁸⁷⁾. Kartoffel- und Maisstärke ist ein Gemisch von rund 75% Amylopectin und 25% Amylose. Der enzymatische Abbau der Stärke ist von dem chemischen grundsätzlich verschieden. Mit β -Amylose wird vom Ende der Ketten her Maltose um Maltose abgespalten^{51,88)}. Der Amyloseanteil der Stärke ist nach *K. H. Meyer et al.*⁸⁹⁾ unverzweigt und wurde von denselben Autoren mit β -Amylase bis fast zu 100% zu Maltose abgebaut.

Die Kinetik des hydrolytischen Abbaus der Stärke stimmt mit dem überwiegenden Vorkommen kontinuierlicher Bindungen nach Maltoseart überein, hat aber im übrigen geringere Aussagekraft als bei der Cellulose, bei der sich die anfängliche Spaltungsgeschwindigkeit des Polysaccharids zu der des Disaccharids wie 1:3 verhält, während dieses Verhältnis bei der Stärke 1:1.4 ist⁹⁰⁾. Auch daß die Stärke ein Gemisch von Amylopectin und Amylose ist, hat die Entwicklung der Stärkechemie hintangehalten.

79) *N. Gralén* und *T. Svedberg*, *Nature* **152**, 625 (1943).

80) *O. P. Golova* und *V. J. Ivanoff*, *Bull. Acad. Sci. URSS, C. Sci. chim.* **279** (1959).

81) *M. Marx-Figini* und *G. V. Schulz*, *Naturwissenschaften* **53**, 466 (1966).

82) *N. Gralén*, *Dissertat.*, Uppsala 1944.

83) *E. Husemann*, *Makromolekulare Chem.* **1**, 140 (1947).

84) *G. V. Schulz*, *Z. physik. Chem. Abt. B* **52**, 50 (1952).

85) *E. Pacsu* und *L. A. Hiller*, *Textile Research J.* **16**, 243 (1946).

86) *W. N. Haworth* und *S. Peat*, *J. chem. Soc. [London]* **1926**, 3094.

87) *K. Freudenberg* und *K. Soff*, *Ber.* **69**, 1252 (1936).

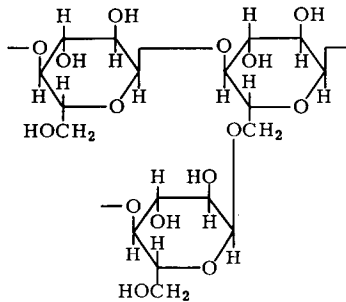
88) *K. Myrbäck* und *K. Ahlborg*, *Svensk kem. Tidskr.* **49**, 216 (1937).

89) *K. H. Meyer*, *M. Wertheim* und *P. Bernfeld*, *Helv. chim. Acta* **23**, 865 (1940).

90) *K. Freudenberg*, *L. Ewald* und *K. Soff*, *Ber.* **69**, 1258 (1936).

W. N. Haworth, E. L. Hirst und J. I. Webb⁹¹⁾ haben nachgewiesen, daß methylierte Stärke bei der Hydrolyse neben viel 2.3.6-Trimethyl-glucose auf 25–30 Einheiten ein Molekül 2.3.4.6-Tetramethyl-glucose liefert. Daß diese aus den Endgruppen eines verzweigten Moleküls stammt, hat zuerst H. Elsner⁹²⁾ ausgesprochen. H. Staudinger und H. Eilers⁹³⁾ stellten experimentell die Verzweigung der Stärke (genauer des Amylopectins) fest. Die Verzweigungsstelle konnte erst ermittelt werden, als eine für präparative Zwecke geeignete Methylierung der Stärke gelang⁹⁴⁾, die sich an die Methylierung nach G. F. White, A. B. Morrison und E. G. E. Anderson⁹⁵⁾ anschloß.

Diese Autoren verwendeten Methyljodid und Alkalimetall in Ammoniak bei sehr tiefen Temperaturen. Diese Methylierung ist stets von einem Abfall der Viskosität begleitet⁹⁴⁾. Er ist am geringsten, wenn Lithium verwendet wird⁹⁶⁾. Bei der Methanolyse in Methanol/Salzsäure entsteht in greifbarer Menge 2.3-Dimethyl-glucose. Obwohl bei der eben solchen Behandlung der 2.3.6-Trimethyl-glucose, die bei weitem als Hauptprodukt entsteht, gleichfalls Dimethylglucosen gebildet werden, konnte nachgewiesen werden, daß bei dem Abbau der Stärke die 2.3-Dimethyl-glucose in erheblichem Überschuß gegenüber den Zersetzungsprodukten der Trimethylcellulose auftritt⁹⁷⁾. Damit war die 6-Stellung als die hauptsächlichliche Verzweigungsstelle der Stärke erkannt.



Verzweigung des Amylopectins

Während der β -amylatische Abbau, der ganz überwiegend zur Maltose führt, verhältnismäßig einfach aufgeklärt werden konnte, hat der α -amylatische Abbau viel größere Schwierigkeiten bereitet. K. Myrbäck⁹⁸⁾ ist neben anderem die Erkenntnis zu verdanken, daß der Abbau außerordentlich langsam wird, sobald er die Stufe der Hepta-amylosen erreicht oder unterschreitet.

Zu Anfang dieses Jahrhunderts hat F. Schardinger^{98a)} einen weiteren Abbau der Stärke entdeckt, der von dem gleichfalls von ihm aufgefundenen *Bacillus macerans*

91) W. N. Haworth, E. L. Hirst und J. I. Webb, J. chem. Soc. [London] 1928, 2681.

92) H. Elsner, Tollens-Elsner, kurzes Handbuch der Kohlehydrate, 4. Aufl., S. 568, J. A. Barth, Leipzig 1935.

93) H. Staudinger und H. Eilers, Ber. 69, 819 (1936).

94) K. Freudenberg und H. Boppel, Ber. 71, 2505 (1938).

95) G. F. White, A. B. Morrison und E. G. E. Anderson, Amer. Chem. Soc. 46, 961 (1924).

96) K. Freudenberg, Ber. 76A, 71 (1943).

97) K. Freudenberg und H. Boppel, Ber. 73, 609 (1940).

98) K. Myrbäck, Biochem. Z. 311, 227 (1942); Advances Carbohydrate Chem. 3, 251 (1948).

98a) F. Schardinger, Z. f. d. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 6, 874 (1903).

bewerkstelligt wird. Nach Verflüssigung der Stärke durch die vom *Bacillus* in die Lösung entsandte Macerans-Amylase lassen sich mit Hilfe von indifferenten Lösungsmitteln, wie höhere Alkohole, Chloroform, Äther, kristalline Additionsprodukte abscheiden, die nach Entfernung des addierten Moleküls selbständig kristallisieren. *Schardinger* fand 2 solcher Produkte, die er α - und β -Dextrin nannte. *P. Karrer* und *C. Nägeli*⁹⁹⁾ haben durch Behandlung mit Acetylbromid nachgewiesen, daß aus den *Schardinger*-Dextrinen Maltose isoliert werden kann. *K. Freudenberg* und *R. Jacobi*¹⁰⁰⁾ fanden zusätzlich ein drittes kristallisierendes Abbauprodukt, das sie γ -Dextrin nannten. Mit Hilfe der Kinetik der Hydrolyse und Acetolyse¹⁰¹⁾ sowie des inzwischen verbesserten Methylierungsverfahrens wurde bewiesen^{102, 103)}, daß diese Produkte ringförmig gebaut sind und nur Maltosebindungen enthalten. Auf röntgenographischem Wege ermittelten *D. French* und *R. E. Rundle*¹⁰⁴⁾ für das α -Dextrin die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_6$ und für das β -Dextrin $(C_6H_{10}O_5)_7$. Das γ -Dextrin ist ringhomolog und hat die Formel $(C_6H_{10}O_5)_8$ ^{105, 106)}. Ringhomologe (mit 9, 10, 11 und 12 Einheiten) sind teils isoliert, teils anderweitig nachgewiesen worden¹⁰⁷⁾.

Aus der ringförmigen Struktur ergeben sich für die nunmehr Cyclo-hexa-, -hepta- und -octaamylosen genannten Produkte Hohlräume von 6,8 und 10 Ångström-E. im Lumen; die genannten Addukte mit indifferenten, einfachen organischen Molekülen wurden als Einschlußverbindungen erkannt, deren Bildung von der Größe des eingeschlossenen Moleküls abhängig ist. So kann beispielsweise Brombenzol⁹⁷⁾ vom α -Dextrin aus räumlichen Gründen nicht aufgenommen, dagegen vom β - und γ -Dextrin eingeschlossen werden. Cyclohexaamylose gibt mit Jod schwarzblaue und schwarzbraune, die Heptaverbindung braungelbe und die Octaamylose gelbe Kristalle. Am Modell zeigt sich, daß das Jodatome oder Molekül in die Cyclohexaamylose in solcher Art hineinpaßt, daß zwischen dem Jod und der Innenseite der Cyclohexaamylose *van der Waals*sche Kräfte wirken und das Elektronengefüge des Jods in einer Weise beeinflussen können, die in der tiefen Farbe des Adduktes zum Ausdruck kommt (Abbild. 1).

*C. S. Hanes*¹⁰⁸⁾ hat den α -amylatischen Abbau durch die Annahme einer Helix der Stärke zu erklären gesucht, weil er annahm, daß die Länge der Spaltstücke (um 6 Einheiten) einer Windung der Helix entsprechen könnte. Dieses Argument entfällt, nachdem *K. Myrbäck*⁹⁸⁾ dem α -amylatischen Abbau eine andere Deutung gegeben hat. Mehr Gewicht hat der Gedanke *Hanes*'s, die Jodreaktion der Stärke im Zusammenhang mit einer Helix zu sehen.

99) *P. Karrer* und *C. Nägeli*, *Helv. chim. Acta* **4**, 169 (1921).

100) *K. Freudenberg* und *R. Jacobi*, *Liebigs Ann. Chem.* **518**, 102 (1935).

101) *K. Freudenberg*, *G. Blomqvist*, *L. Ewald* und *K. Soff*, *Ber.* **69**, 1258 (1936).

102) *K. Freudenberg* und *W. Rapp*, *Ber.* **69**, 2041 (1936).

103) *K. Freudenberg* und *M. Meyer-Delius*, *Ber.* **71**, 1506 (1938).

104) *D. French* und *R. E. Rundle*, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 1651 (1942).

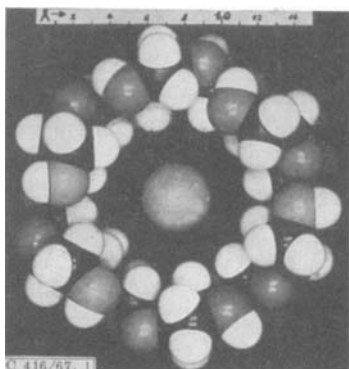
105) *K. Freudenberg* und *F. Cramer*, *Z. Naturforsch.* **3b**, 464 (1948); *Ber.* **83**, 296 (1950).

106) *W. Borchert*, *Z. Naturforsch.* **3b**, 464 (1948).

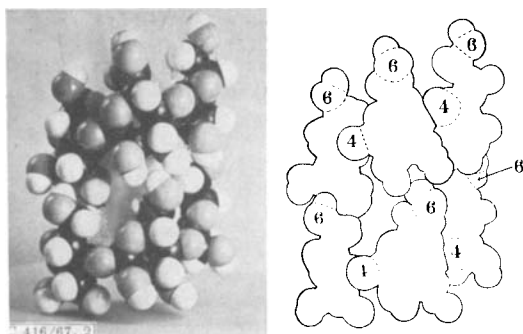
107) *A. V. Pulley* und *D. French*, *Biochem. biophysic. Res. Commun.* **5**, 11 (1961).

108) *C. S. Hanes*, *New Phytologist* **36**, 101, 189 (1937).

Nach der Aufklärung der Cycloamylosen, deren erstes Glied ein auffallend ähnliches Addukt mit Jod bildet wie die Stärke, lag es nahe, den röhrenförmigen Hohlraum der Cyclohexaamylose mit dem im Modell darstellbaren Hohlraum einer Helix in der Stärke in Zusammenhang zu bringen^{109,97)} (Abbild. 2).



Abbild. 1. Cyclohexaamylose mit eingelegtem Jodatome



Abbild. 2. Helix der Stärke; Teilstück aus 8 Einheiten, von denen 2 auf der Rückseite liegende nicht sichtbar sind

Ob bei der Entstehung der Cycloamylosen, die auf Umglucosidierung beruht, vorgebildete Windungen eine Rolle spielen, sei dahingestellt.

Die Analogie zwischen den Jodverbindungen der Cyclohexaamylose und einer Helix der Amylose wurde von *R. E. Rundle* auf röntgenographischem Wege bestätigt¹¹⁰⁾; vgl. i. c. 111, 112, 113). Jetzt lassen sich auch die kristallinen Verbindungen der

¹⁰⁹⁾ *K. Freudenberg, E. Schaaf, G. Dumpert und Th. Ploetz*, *Naturwissenschaften* **27**, 850 (1939).

¹¹⁰⁾ *R. E. Rundle*, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 1772 (1947).

¹¹¹⁾ *R. W. Kerr*, *Chemistry & Industry of Starch*, S. 162, Academic Press 1950.

¹¹²⁾ *D. French*, *The Schardinger Dextrins*, in: *Advances Carbohydrate Chem.* **12**, 189 (1957).

¹¹³⁾ *Starch: Chemistry & Technology*, ed. by *R. L. Whistler* and *E. F. Paschall*, Vol. 1, Academic Press 1965. Für die Chemie der Stärke bis 1964 sei besonders auf das Kapitel 10 (von *M. L. Wolfrom* und *H. ElKhadem*) verwiesen.

Amylose mit Butanol und ähnlichen Alkoholen^{114,115}) als Einschlußverbindungen erklären. Auch bei den Cycloamylosen sind diese Alkohole bevorzugte Gastmoleküle, und zwar in solchem Maße, daß derartige Einschlußverbindungen zeitenweise für selbständige Analoge der Schardinger-Dextrine gehalten wurden, z. B. α -Hexaamylose von *H. Pringsheim* (vgl. l.c.¹¹⁶).

Schließlich lohnt es sich, auf das alte Problem der absoluten Konfiguration der α,β -Glucoside zurückzublicken. Für die Pyranoside geht die Bestimmung nach *W. J. Hickinbottom*¹¹⁷) auf die Umsetzung der 1.2-Anhydro-3.4.6-triacetyl-glucose von *P. Brigl*¹¹⁸) mit Methanol zurück. Eine Bestimmung der anomeren Glucofuranoside hat gleichfalls *P. Brigl*¹¹⁹) zum Urheber und ist von *K. Freudenberg* und *K. v. Oertzen*¹²⁰) ausgesprochen worden. Anschaulicher ist heute die Bestimmung der Anomerie mit Hilfe der Cellulose und Cellobiose sowie der Cycloamylosen, Amylose und Maltose. Die von *E. Fischer* den α -Glucosiden zugeteilte Maltose kann in der Cyclohexaamylose nur in *einer* Konfiguration vorkommen, die der α -Glucopyranose entspricht. Daraus ergibt sich die Konfiguration der β -Glucoside; sie ist auch aus der Konformation der Cellulose abzulesen.

¹¹⁴) *R. W. Kerr* und *G. M. Severson*, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 193 (1943).

¹¹⁵) *R. W. Kerr*, *Chemistry & Industry of Starch*, S. 148, Acad. Press 1944, 2. Ed. S. 184 bis 186, 1950.

¹¹⁶) *K. Freudenberg* und *F. Cramer*, *Ber.* **83**, 299 (1950).

¹¹⁷) *W. J. Hickinbottom*, *J. chem. Soc. [London]* **1928**, 3140.

¹¹⁸) *P. Brigl*, *Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem.* **127**, 245 (1922).

¹¹⁹) *P. Brigl* und *W. Zarweck*, *Ber.* **66**, 936 (1933).

¹²⁰) *K. Freudenberg* und *K. v. Oertzen*, *Liebigs Ann. Chem.* **574**, 37 (1951).