

# Diffusionsversuche mit Glykogen in flüssigem Ammoniak

Von

L. SCHMID und A. POLACZEK-WITTEK

II. Chemisches Universitätslaboratorium in Wien

(Eingegangen am 23. 2. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 23. 2. 1939)

Die Vorstellungen über den Bau der Polysaccharide ließen im Wesentlichen zwei Meinungen entstehen. Die eine stand unter dem Einfluß von Versuchen, die für Polysaccharide im gelösten Zustand kleine Teilchen vom Umfang eines Oligosaccharides annehmen ließen. Die zweite Auffassung nimmt für Polysaccharide sehr große, durch Hauptvalenzen aufgebaute Makromoleküle an; sie findet eine besondere Stütze in den Viscositätsstudien<sup>1</sup> STAUDINGERS und den Untersuchungen der Methylierungsprodukte von HAWORTH<sup>2</sup>, IRVINE<sup>3</sup> und anderer Forscher. Die letztere Anschauung hat sich nicht nur auf den Bereich der Polysaccharide beschränkt, sondern befruchtete auch die Arbeiten auf dem Gebiet anderer hochmolekularer Naturprodukte und synthetischer Stoffe, so daß sie gegenwärtig wohl allgemeine Anerkennung findet.

Eine gewisse Schwierigkeit besteht nur noch darin weiter, daß diese Vorstellung das Aufscheinen niedriger Teilchengrößen in Lösung nicht zu deuten vermag.

Zu den verschiedenen Untersuchungsarten, nach denen zur Frage der Teilchengröße bei Polysacchariden Stellung genommen wird, wie röntgenoptische Untersuchungen<sup>4</sup>, Messung der Schichtdicke<sup>5</sup>, kinetische Studien<sup>6</sup>, kryoskopische<sup>7</sup>, tensime-

<sup>1</sup> H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin, Springer 1932. — Liebigs Ann. Chem. 530 (1937) 1—20.

<sup>2</sup> W. N. HAWORTH und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London 1932, 2270, 2277, 2384. — Chem. and Ind. 1934, 1059 und 1935, 865.

<sup>3</sup> J. C. IRVINE, Nature 129 (1932) 470. — Chem. Zbl. 1932, II. 1006. — Chem. Reviews, 4, 202—229. — J. chem. Soc. London, 1926, 1488, 1502.

<sup>4</sup> K. H. MEYER und H. MARK, Der Aufbau d. hochpolymeren org. Naturstoffe. Leipzig, Akad. Verlagsges. (1930). — Ber. dtsh. chem. Ges. 61 (1928) 593, 2432. — R. O. HERZOG und W. JANCKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 53 (1920) 2162.

<sup>5</sup> J. R. KATZ und P. J. P. SANWEL, Liebigs Ann. Chem. 472 (1929) 241 und ebenda 474 (1929) 296.

<sup>6</sup> K. FREUDENBERG, W. KUHN, W. DÜRR, F. BOLZ, G. STEINBRUNN, Ber. dtsh. chem. Ges. 63 (1930) 1510 und frühere Arbeiten.

<sup>7</sup> L. SCHMID und L. HASCHEK, Mh. Chem. 59 (1932) 328. — L. SCHMID F. LUDWIG, K. PIETSCH, Mh. Chem. 49 (1928) 118.

trische<sup>8</sup>, osmotische<sup>9</sup> Bestimmungen, Viscosität<sup>10</sup>, Leitfähigkeit<sup>11</sup> kommt in jüngster Zeit eine Arbeit<sup>12</sup>, die das Verhalten einer Inulinlösung gegenüber dem durch eine Membran getrennten reinen Lösungsmittel zum Gegenstand hat. Inulin benimmt sich dabei wie ein Kolloid, da es durch eine Cellophanmembran nicht diffundieren kann, während Saccharose dies leicht tut.

In Anlehnung an diese Untersuchung studierten wir in folgender Arbeit das Verhalten einer Ammoniaklösung von Glykogen im Diffusionsversuch. Die Cellulosemembran (visking tubing) wurde uns in freundlicher Weise von den amerikanischen Autoren zur Verfügung gestellt. Zunächst wurde die Eignung dieser Membran und ihr unterschiedliches Verhalten gegenüber Disacchariden und Polysacchariden geprüft.

Zu diesem Zweck wurden in wäßriger Lösung mit löslicher Stärke, Glykogen und Saccharose Diffusionsversuche angesetzt. Diese zeigten, daß die Haut gegen Saccharose durchlässig, für Stärke und Glykogen aber undurchlässig ist. Eine gleiche, im Versuch mit flüssigem Ammoniak verwendete Membran zeigte eindeutig, daß Glykogen unter diesen Bedingungen nicht diffundiert, sich also wie ein Polysaccharid verhält, während Saccharose in kurzer Zeit im Dialysat nachzuweisen ist. Glykogen ist somit hochmolekular in der Ammoniaklösung vorhanden, trotz den nach kryoskopischer Methode angezeigten Schmelzpunktsdepressionen in diesem Lösungsmittel<sup>7</sup>. Daß diese Schmelzpunktserniedrigungen nicht durch Alkohol- oder Wassergehalt vorgetäuscht sein können, geht zwingend daraus hervor, daß Inulin- und Glykogenlösungen in anderen Lösungsmitteln gelegentlich kryoskopischer und ebullioskopischer Untersuchungen sich als hochmolekular erwiesen haben.

Wodurch die scheinbare kleine Teilchengröße bei kryoskopischen und tensimetrischen Messungen von Inulin- und Glykogenlösungen in Ammoniak veranlaßt wird, ist unentschieden. Betrachtungen darüber siehe bei STAUDINGER<sup>13</sup>.

<sup>8</sup> H. REIHLEN und K. Th. NESTLE, Ber. dtsch. chem. Ges. 59 (1926) 1159.

<sup>9</sup> E. H. BÜCHNER, Trans. Faraday Soc., No. 140, Vol. XXIX. (1933), 32. — Chem. Zbl. 1934, I. 2727.

<sup>10</sup> L. SCHMID und R. FALKE, Mh. Chem. 59 (1932) 357.

<sup>11</sup> L. SCHMID und M. K. ZACHERL, Mh. Chem. 53/54 (1929) 498.

<sup>12</sup> F. W. BERGSTROM und A. E. GILMORE, J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 1356.

<sup>13</sup> H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935), 474, 2347. — Liebigs Ann. Chem. 517, 73.

### Experimenteller Teil.

#### Prüfung der Membran:

Ein 1 cm breites Glasrohr ist an einem Ende auf 2 cm Durchmesser erweitert und  $\frac{1}{2}$  cm vom Rand entfernt mit einer Rille versehen; an dieser Kerbe wird die Membran (Cellophan) durch einen Baumwollfaden befestigt. Die Zelle wurde zuerst mit wäßrigen Lösungen auf ihre Durchlässigkeit geprüft und zu diesem Zweck in ein Gefäß mit destilliertem Wasser eingetaucht.

Beim Versuch mit einer 5% igen Saccharoselösung waren nach 15 Minuten geringe und nach 4 Stunden reichliche Mengen Zuckers in der äußeren Zelle vorhanden. Den Zucker wiesen wir nach Hydrolyse mit n-Schwefelsäure durch FEHLINGSche Reduktion nach.

In einem zweiten Versuch brachte man eine 25% ige Lösung von wasserlöslicher Stärke (ZULKOWSKY) in das Innengefäß. Nach 18 Stunden waren auch nicht Spuren von Stärke in das äußere Gefäß gedrungen.

In einem dritten Versuch wurde eine 2% ige Lösung von Glykogen in Wasser gegen reines Wasser diffundieren gelassen. Nach 5 Tagen war Glykogen auch nicht spurenweise in die Außenflüssigkeit übergegangen.

Als Glykogen wurde „Glykogen rein“ von SCHERING-KAHLBAUM verwendet. Zu seinem Nachweis diente die Hydrolyse-methode von MELVILLE SARYUN<sup>14</sup> mit anschließender FEHLINGScher Reaktion.

#### Hauptversuch:

Die oben beschriebene Zelle tauchte in eine 3 cm breite und 15 cm lange Eprouvette. Das innere und äußere Gefäß waren mit einer Gaszu- und -ableitung und den erforderlichen Trockensystemen ausgestattet. Die Verbindung mit der Außenluft war nötig, um einen Überdruck zu verhindern. Die ganze Apparatur tauchte in ein mit einer Mischung von Alkohol und Trockeneis beschicktes Dewargefäß. In der Zelle waren 0.1 g Glykogen in 5 cm<sup>3</sup> Ammoniak gelöst. Nach 2 Tagen war im äußeren Zylinder auch keine Spur von Glykogen nachzuweisen.

<sup>14</sup> MELVILLE SARYUN, Chem. Zbl. 1934, 1, 2627; J. biol. Chemistry 103 (1933) 203.