

## Veränderungen der Molekülgestalt bei chemischen Umsetzungen der Stärkesubstanzen.

Von  
M. Samec.

Aus dem Chemischen Institut der Akademie der Wissenschaften in Ljubljana.

(Eingelangt am 12. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Das Polysaccharid „Stärke“ tritt bekanntlich in zwei Formen auf. Die Moleküle der Amylosen bestehen aus einer geraden Kette, die Moleküle des Amylopektins und vieler seiner Abkömmlinge sind buschartig verzweigt. Diese verschiedene organische Struktur bedingt auch eine verschiedene Molekülgestalt. Die Amylosenmoleküle sind mehr oder weniger gestreckt, die Amylopektinmoleküle kugelig. Die Moleküle der Amylosen können spiralig zusammengewunden oder mäanderartig gestreckt sein.

Eine gewisse Schätzung der Molekelgestalt ermöglicht bekanntlich die Viskositätsformel von *H. Staudinger*,

$$\frac{\eta_{sp}}{c_g} = K \cdot M,$$

welche auf der Raumbeanspruchung der Moleküle beim Strömen aufgebaut ist. Bei gleichem Molekulargewicht ist die Viskosität um so größer, je gestreckter die Moleküle sind.

Wir haben an mehreren Stärkesubstanzen die Viskosität und das Molekulargewicht experimentell bestimmt und die Konstante berechnet. Es ergab sich vor allem eine große Verschiedenheit dieser Konstante bei den unverzweigten und verzweigten Formen der Stärkesubstanzen.

Während der Hydrolyse der Kartoffelamylosen mit sehr geringen Mengen von  $\alpha$ -Malzdiastase fanden wir z. B. die in Tabelle 1 angeführte Beziehung.

In der Reihe der Amylosen beträgt demnach die Molekulargewichts-Viskositätskonstante  $K_m = 0,9 \cdot 10^{-4}$ .

Tabelle 1<sup>1</sup>. Molekulargewicht und Viskosität mit  $\alpha$ -Amylase abgebauter Amylosen.

| Dauer der Hydrolyse (Min.) | Mittleres Molekulargewicht osmometrisch | $\eta_{sp}$ | $\frac{\eta_{sp}}{c_g}$ | $K_m \cdot 10^4$ |
|----------------------------|---|-------------|-------------------------|------------------|
| 0                          | 231 000                                 | 0,632       | 20,4                    | 0,88             |
| 5                          | 143 000                                 | 0,432       | 13,9                    | 0,97             |
| 10                         | 116 000                                 | 0,235       | 10,8                    | 0,93             |
| 20                         | 97 000                                  | 0,247       | 8,0                     | 0,82             |
|                            |   |             | Mittel                  | 0,90             |

Die aus dem Kartoffelamylopektin durch wiederholtes Druckkochen und Elektrodekantieren dargestellten Erythroamylosen, welche auf Grund anderer Messungen eine buschartig verzweigte Molekülgestalt besitzen, haben eine  $K_m$ -Konstante von  $0,1-0,2 \cdot 10^{-4}$ . Wird diese Stärkesubstanz mit  $\alpha$ -Diastase abgebaut, so ändert sich nicht nur das Molekulargewicht und die Viskosität, sondern auch die Konstante, welche sich vorübergehend der Konstante der Amylosen nähert (Tabelle 2).

Tabelle 2<sup>2</sup>. Molekulargewicht und Viskosität mit  $\alpha$ -Amylase abgebauter Erythroamylosen.

| Dauer der Hydrolyse (Min.) | Mittleres Molekulargewicht osmometrisch | $\eta_{sp}$ | $\frac{\eta_{sp}}{c_g}$ | $K_m \cdot 10^4$ |
|----------------------------|---|-------------|-------------------------|------------------|
| 0                          | 205 000                                 | 0,062       | 8,26                    | 0,4              |
| 5                          | 62 700                                  | 0,031       | 5,00                    | 0,81             |
| 10                         | 43 900                                  | 0,019       | 3,80                    | 0,87             |
| 20                         | 30 645                                  | 0,010       | 2,15                    | 0,72             |

Aus diesen Messungen folgt, daß die Molekülgestalt der Erythroamylosen während der  $\alpha$ -diastatischen Hydrolyse gestreckter wird. Diese Folgerung steht im völligen Einklang mit unserer Vorstellung über die Wirkungsweise der  $\alpha$ -Amylase, welche letztere durch Spaltung der buschartigen Moleküle zu den mehr oder weniger linearen Ästen des Busches führt.

In anderen, diesem Problem gewidmeten Untersuchungen haben wir die Amylosen acetyliert und die Acetate durch verschieden starkes Erhitzen in Naphthalin abgebaut. Das Molekulargewicht wurde diffusio-metrisch bestimmt. Wie aus der Tabelle 3 zu ersehen ist, haben die acetylierten und verschieden weit abgebauten Amylosen eine fast um eine Zehnerpotenz größere Viskositätskonstante als die nichtacetylierten Amylosen. Man könnte daraus folgern, daß wegen Besetzung der

<sup>1</sup> M. Samec, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **263**, 17 (1940).

<sup>2</sup> M. Samec, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **267**, 243 (1941).

Hydroxylgruppen durch Acetylgruppen das „Zusammenschnurren“ der Glukoseketten zu Spiralen behindert ist und so die Acetate noch gestrecktere Moleküle besitzen als die nichtacetylierten Amylosen.

Tabelle 3<sup>3</sup>. Molekulargewicht und Viskositätskonstante verschieden weit desaggregierter Amyloseacetate.

| Material                            | M<br>diffusiometrisch | $K_m \cdot 10^4$ |
|-------------------------------------|-----------------------|------------------|
| Amylosen .....                      | 231 000               | 0,9              |
| Acetylamylosen .....                | 178 000               | 6,3              |
| „ 5 Min. auf 265° erhitzt .....     | 127 500               | 7,7              |
| „ 1 Stunde auf 230° erhitzt .....   | 117 500               | 7,5              |
| „ 1/2 Stunde auf 265° erhitzt ..... | 37 870                | 14,3             |
| „ 1 Stunde auf 265° erhitzt .....   | 35 560                | 14,9             |
| „ 1 „ „ 285° „ .....                | 24 000                | 7,9              |

Es ist vielfach versucht worden, aus der Viskosität unter Benutzung verschiedener Molekulargewichts-Viskositätskonstanten das Molekulargewicht der Stärkesubstanzen zu berechnen. Da sich, wie die vorstehenden Messungen zeigen, bei einzelnen Umsetzungen der Stärke nicht nur das Molekulargewicht, sondern auch die Molekülform ändert, sind solche Versuche nicht ohne weiteres von Erfolg begleitet gewesen.

### Zusammenfassung.

Durch Vergleich der spezifischen Viskositäten und der experimentell bestimmten Molekulargewichte verschieden weit abgebauter Amylosen, Erythroamylosen und acetylierter Amylosen wurde die Molekulargewichts-Viskositätskonstante berechnet. Der starke Wechsel derselben weist auf eine deutlich veränderliche Molekülgestalt hin.

<sup>3</sup> M. Samec, Kemične studije, Akademija znanosti Ljubljana, p. 1. 1949.